Journal für praktische Chemie

N. F. Band 157, Heft 1–3 24. Dezember 1940

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über makromolekulare Verbindungen

256. Mitteilung[1]:

Über das Glykogenxanthogenat

Von **H. Staudinger** und **F. Zapf**[2])

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 27. Juli 1940)

1. Spezifische Viscosität der Lösungen von sphäromakromolekularen und linearmakromolekularen Verbindungen

Es lassen sich folgende zwei Gruppen von organischen Verbindungen in bezug auf die spezifische Viscosität ihrer verdünnten Lösungen unterscheiden[3]). Bei der einen Gruppe, den sphäromakromolekularen Stoffen, ist die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen die gleiche, unabhängig davon, ob viele Moleküle von niederem Molekulargewicht oder wenige Moleküle von hohem Molekulargewicht gelöst sind. Für diese Stoffe mit kugelförmigen Molekülen gilt das von Einstein[4]) für Sphärokolloide aufgestellte Gesetz, das abgekürzt folgendermaßen geschrieben werden kann[5]): $\eta_{sp} = K . \varphi$. Dabei ist φ der Volumenanteil der dispersen Phase, K eine Konstante, die für kugelförmige, nicht solvatisierte Teilchen die Größe 0,0025 hat, wenn φ in ccm pro Liter Lösungsmittel angegeben wird.

[1]) 255. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] **156**, 261 (1940).

[2]) Diss. F. Zapf, Freiburg i. Br. 1940, D 25.

[3]) H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie", Verlag Vieweg 1940, S. 43.

[4]) Einstein, Ann. Phys. **19**, 289 (1906).

[5]) H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1691 (1935).

Diese Konstante K ändert sich mit der Solvatation der Moleküle und nimmt um so höhere Beträge an, je stärker die Moleküle solvatisiert sind[1]). Gibt man die Konzentration der Lösung (c) in g/Liter an, so geht die Formel über in:

$$\eta_{sp} = K \cdot \frac{c}{s} \tag{1}$$

Dabei ist s das spezifische Gewicht des gelösten Stoffes.

Die Gültigkeit dieser Beziehung für Lösungen niedermolekularer Stoffe mit annähernd kugelförmigen Molekülen wurde am Beispiel der Pentaacetylglucose (Molekulargewicht 390) und der Pentabenzoylglucose (Molekulargewicht 700) bewiesen. Gleichkonzentrierte Lösungen beider Stoffe sind gleich viscos obwohl in der Lösung der ersteren 1,8-mal mehr Moleküle gelöst sind als in der der letzteren[2]). Das beste Beispiel für die Gültigkeit dieses Gesetzes liefert das Glykogen: denn gleichkonzentrierte Lösungen verschiedener polymerhomologer Glykogene mit dem Durchschnittspolymerisationsgrad 5000, 1750 und 400, ebenso die der entsprechenden Glykogenacetate, sind gleich viscos, obwohl die Zahl der gelösten Moleküle eine ganz verschiedene ist.

Bei einer Gruppe von Verbindungen, nämlich bei solchen mit langgestreckten unverzweigten Fadenmolekülen, gilt dagegen folgendes Viscositätsgesetz[3]):

$$\eta_{sp} = K_{äq} \cdot n \cdot c \tag{2}$$

$K_{äq}$ ist eine Konstante, die für jede polymerhomologe Reihe experimentell bestimmt werden muß. Bei Stoffen mit Fadenmolekülen ist also die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen abhängig von der Länge der Fadenmoleküle, somit also abhängig vom Molekulargewicht und der Anzahl der gelösten Moleküle. Eine Lösung, die wenige lange Fadenmoleküle gelöst enthält, ist danach nicht gleich viscos wie eine solche, in der kürzere zahlreiche Fadenmoleküle gleichen Baues gelöst

---

[1]) Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie", Verlag Vieweg 1940, S. 151.

[2]) H. Staudinger u. A. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2140 (1937).

[3]) Vgl. H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk u. Cellulose", Verlag Springer 1932, S. 60; ferner H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie", Verlag Vieweg 1940, S. 52.

sind; sondern die spezifische Viscosität beider Lösungen steht im Verhältnis von $n:n'$, also der Kettengliederzahl beider Verbindungen. Voraussetzung ist dabei, daß die Viscositätsmessungen im Gebiet der Sollösungen vorgenommen werden, also unter Bedingungen, unter denen sowohl die langen wie die kurzen Fadenmoleküle frei beweglich sind[1]). Die Größe der $K_{äq}$-Konstante wechselt wie bei dem ersten Gesetz mit der Solvatation der gelösten Moleküle; deshalb können bei beiden Viscositätsgesetzen nur annähernd gleich gebaute Stoffe, also homologe oder polymerhomologe, miteinander verglichen werden. Diese Viscositätsgesetze gelten weiter nur für Lösungen homöopolarer Verbindungen in homöopolaren Lösungsmitteln.

Das Viscositätsverhalten von heteropolaren Stoffen mit Fadenmolekülen ist weit komplizierter als das von homöopolaren; denn es treten zwischen den langen Fadenionen Schwarmbildungen ein, die zu einer bedeutenden Viscositätserhöhung führen und zu polyionischen Viscositätserscheinungen Anlaß geben[2]). Über die Viscosität der Lösungen von heteropolaren Vertretern der sphäromakromolekularen Stoffe ist dagegen bis heute nicht viel bekannt. Man weiß lediglich von den Proteinen, die als heteropolare Molekülkolloide aufgefaßt werden können, daß dort zwei Gruppen zu unterscheiden sind. Die eine gehört nach ihrem Viscositätsverhalten zu den Sphärokolloiden, die andere zu den Linearkolloiden[3]). Der Aufbau der Proteine ist aber noch nicht genau bekannt und noch nicht übersichtlich. Man weiß nicht einmal, ob die Teilchen einer Proteinlösung Makromoleküle im chemischen Sinne sind, oder ob sie einen komplizierteren Aufbau besitzen[4]). Darum verwandten wir als Beispiel zur Untersuchung eines heteropolaren sphäromakromolekularen Stoffes das Glykogenxanthogenat; denn der

[1]) Vgl. H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk u. Cellulose", Verlag Springer 1932, S. 131.

[2]) Beitrag von E. Trommsdorff in H. Staudingers „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk u. Cellulose", Verlag Springer 1932, S. 333; W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A, **181**, 249 (1938); **181**, 283 (1938).

[3]) Über die Einteilung der Proteine vgl. G. Böhm u. R. Signer, Helv. chim. Acta **14**, 1370 (1931); H. Staudinger, Naturwiss. **25**, 673 (1937); Haurowitz, Biochemie III, S. 33, Verlag Steinkopff 1938.

[4]) Vgl. H. Staudinger, J. prakt. Chem. (2) **156**, 11 (1940).

makromolekulare Bau des Glykogens ist durch polymeranaloge Umsetzungen bewiesen[1]).

2. Herstellung der Glykogenxanthogenate

Die Glykogenxanthogenate wurden nach bekannter Vorschrift[2]) hergestellt. Dazu wurden 5 g Glykogen[3]) in 30 ccm 18%-iger Natronlauge gelöst und die Lösung während 5 Stunden mit 5 g Schwefelkohlenstoff in Stickstoffatmosphäre bei 20° geschüttelt. Es entstand dabei eine rotbraune niederviscose Lösung, aus der das gebildete Xanthogenat durch Ausfällen mit reinem Äthylalkohol in Stickstoffatmosphäre isoliert wurde. Die so erhaltenen schmierigen, braunen Klumpen wurden durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Äthylalkohol gereinigt. Nach dreimaligem Umfällen wurde das Glykogenxanthogenat in Form von schwach braunen Flocken erhalten, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther im Hochvakuum getrocknet wurden (Produkt I).

Ein schwächer xanthogeniertes Produkt wurde wie das erste hergestellt, nur mit dem Unterschied, daß die Xanthogenierung statt 5 Stunden nur $^1/_2$ Stunde dauerte. Dieses Xanthogenat war nach dem Reinigen hellgelb (Produkt II).

Analysen[4])

Präparat	S %	Na %	Na-Gehalt aus S-Gehalt berechnet für $(C_6H_9O_5)_x$–O–CS_2Na	Na-Gehalt aus S-Gehalt berechnet für $(C_6H_9O_5)_x$–O–CS_2Na, NaOH
Produkt I	24,7	17,6	9,0	17,7
„ II	12,6	10,0	4,6	9,0

Berechnet für $C_6H_9O_5CS_2Na$, NaOH S 21,3 Na 15,3 %
„ „ $C_{12}H_{19}O_{10}CS_2Na$, NaOH „ 13,8 „ 10,0 %

Nach den Analysen sind die Glykogenxanthogenate wie die Cellulosexanthogenate nicht rein, sondern es ist pro Xantho-

[1]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

[2]) Th. Lieser u. Aug. Hackl, Liebigs Ann. Chem. **511**, 128 (1934).

[3]) „reinst" Merck.

[4]) Die Mikroanalysen wurden von Dr. S. Kautz in der mikrochemischen Abteilung des hiesigen Institutes vorgenommen.

genatrest noch etwa 1 Mol Natriumhydroxyd gebunden[1]). Das Produkt I enthält entsprechend dem Schwefelgehalt etwas mehr als 1 Xanthogenatgruppe pro Glucoserest, das Produkt II etwa 1 Xanthogenatgruppe pro 2 Glucosereste.

Diese Xanthogenate enthalten trotz des Umfällens noch Natriumcarbonat bzw. Natriumthiocarbonat beigemengt; denn bestimmt man nach der Methode von H. Fink[2]) den Xanthogenatgehalt beider Produkte durch Umsetzung mit Chloracetyldiäthylamid, so ist er wesentlich geringer als der aus dem Schwefelgehalt ermittelte. So hat das Produkt I einen γ-Wert von 70, hat also nur 70 Xanthogenatgruppen auf 100 Glucosereste, während man nach dem Schwefelgehalt 100 Xanthogenatgruppen erwarten sollte. Das Produkt II hat nur einen γ-Wert von 33, während er nach dem Schwefelgehalt etwa 50 sein sollte[3]).

	γ-Werte	
Produkt	% N	γ-Wert
I	3,30	70
II	2,06	33

3. Spaltung der Glykogenxanthogenate zu Glykogen

Eine direkte Molekulargewichtsbestimmung des Glykogenxanthogenates ist schwierig, da in seiner Lösung nicht Moleküle, sondern Ionen vorliegen. Um das Molekulargewicht bzw. den Polymerisationsgrad kennen zu lernen, spalteten wir das Xanthogenat zu Glykogen und bestimmten das Molekulargewicht des letzteren auf osmotischem Wege; denn es ist anzunehmen, daß bei der Abspaltung der Xanthogenatreste in saurer Lösung kein starker Abbau des ursprünglichen Makromoleküls erfolgt; eher ist ein Abbau bei der Überführung des Glykogens in das Xanthogenat wegen der Empfindlichkeit desselben in alkalischer Lösung gegen Luftsauerstoff zu befürchten.

Zur Abspaltung der Xanthogenatgruppen wurde eine Lösung von ca 2 g des Xanthogenates in 100 ccm Wasser unter Eiskühlung mit 5 %-iger Schwefelsäure bis zur kongosauren Reaktion

---

[1]) Die Cellulosexanthogenate enthalten pro Xanthogenatgruppe noch etwa $^1/_2$ Mol Natriumhydroxyd gebunden [vgl. J. pr. Chem. [2] **156**, 261 (1940)].

[2]) H. Fink, Stahn u. Matthes, Z. angew. Chem. **47**, 602, (1934).

[3]) Es muß noch untersucht werden, ob bei der Bestimmung des γ-Wertes nicht Xanthogenatgruppen infolge ihrer Empfindlichkeit abgespalten werden.

versetzt. Nach 5-stündigem Stehen wurde die Lösung 48 Stunden gegen reines Wasser dialysiert, bis sie frei von SO_4-Ionen war, dann wurde die stark verdünnte Lösung im Vakuum bei 37° eingedampft, und das Glykogen aus der konzentrierten Lösung mit Aceton ausgefällt. Nach dem Abzentrifugieren wurde es mehrmals mit gereinigtem Aceton, schließlich mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Nach der Analyse hat das so erhaltene Produkt folgende Zusammensetzung:

$(C_6H_{10}O_5)_x$ Ber. C 44,42 H 6,22 Gef. C 44,30 H 6,29

Zur Ermittlung des Durchschnittsmolekulargewichtes des Glykogenxanthogenates wurde das Molekulargewicht des Ausgangsglykogens und des regenerierten Glykogens nach der osmotischen Methode in 0,1 n-Chlorcalciumlösung bestimmt. Nach der Tab. 1 hat das Ausgangsglykogen einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 2800, das regenerierte Glykogen nach Tab. 2 einen solchen von 2250. Für das Glykogenxanthogenat kann man deshalb einen Durchschnittspolymerisationsgrad von etwa 2300 annehmen, da, wie gesagt, der Abbau des Glykogens vor allem bei der Xanthogenierung und nicht bei der Spaltung des Xanthogenates erfolgt.

Tabelle 1

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Glykogen (Merck) in 0,1 n-$CaCl_2$-Lösung

c (g/Liter)	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	DP
10	0,53	0,053	456 000 aus $p/c \cdot 10^3$ = 0,054	2800
20	1,14	0,057		
30	1,62	0,054		
40	2,15	0,054		

Tabelle 2

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an regeneriertem Glykogen in 0,1 n-$CaCl_2$-Lösung

c (g/Liter	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	DP
10	0,67	0,067	365 000 aus $p/c \cdot 10^3$ = 0,067	2250
20	1,39	0,070		
30	1,93	0,064		
40	2,84	0,068		

4. Viscositätsmessungen des Glykogenxanthogenates in verschieden konz. Lösungen

Die spezifische Viscosität der Glykogenxanthogenate nimmt im Gebiet von ungefähr 1—4%-iger Lösung annähernd proportional der Konzentration zu. Die η_{sp}/c-Werte sind also in diesem Intervall konstant, und zwar gilt dies sowohl für eine wäßrige Lösung als auch für eine solche in 2 n-Natronlauge.

Tabelle 3

Viscositätsmessungen an Lösungen des Glykogenxanthogenates I in verschiedener Konzentration bei 20°

Lösungsmittel	DP	c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c
Wasser . . .	2300	10	0,066	0,0066
		20	0,130	0,0065
		30	0,206	0,0069
		40	0,288	0,0072
2n-NaOH . .	2300	10	0,049	0,0049
		20	0,098	0,0049
		30	0,160	0,0053
		40	0,228	0,0057

Das heteropolare Sphärokolloid, das Glykogenxanthogenat, verhält sich also analog den homöopolaren Sphärokolloiden, dem Glykogen und dem Glykogenacetat, deren η_{sp}/c-Werte ebenfalls in einem größeren Konzentrationsgebiet konstant sind; vgl. Tab. 4 und 5[1]).

Tabelle 4

Viscositätsmessungen an Glykogen vom DP 1750 in verschiedenen Konzentrationen in Wasser bei 20°

Lösungsmittel	c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c
Wasser . . .	5	0,040	0,0080
	10	0,080	0,0080
	20	0,168	0,0084
	30	0,260	0,0086
	40	0,363	0,0091
	100	1,421	0,0142

[1]) Nach Versuchen von H. Staudinger und E. Husemann, vgl. Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

Tabelle 5

Viscositätsmessungen an Glykogentriacetat vom DP 1700 in verschiedenen Konzentrationen in Chloroform bei 20°

Lösungsmittel	c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c
Chloroform . .	5	0,048	0,0096
	10	0,096	0,0096
	20	0,210	0,0105
	40	0,450	0,0112
	80	1,250	0,0156
	100	1,780	0,0178

Bei den Linearkolloiden zeigen dagegen die heteropolaren Vertreter ein ganz anderes Viscositätsverhalten als die homöopolaren. Bei den letzteren sind die η_{sp}/c-Werte nur in einem sehr geringen Konzentrationsgebiet, nämlich im Gebiet der Sollösungen konstant, um in den Gellösungen infolge der gegenseitigen Störung der Fadenmoleküle stark anzusteigen. In Lösungen der heteropolaren, linear makromolekularen Stoffe, wie z. B. von polyacrylsaurem Natrium[1]) und von Cellulosexanthogenaten[2]), finden wir keine Konstanz der η_{sp}/c-Werte in dem Gebiet der Sollösungen; denn dort sind in sehr verd. Lösungen die η_{sp}/c-Werte infolge von Schwarmbildungen sehr hoch, um mit steigender Konzentration zuerst abzufallen und dann in höher konz. Lösungen im Gebiet der Gellösungen wieder anzusteigen[1]).

5. Viscositätsmessungen von Glykogenxanthogenaten in Lösungen mit wechselndem Elektrolytgehalt

Die spezifische Viscosität des Glykogenxanthogenates I wurde in Wasser, in Natronlauge verschiedener Konzentration und endlich in verd. Natriumchloridlösung bestimmt. Die η_{sp}/c-Werte sind nach Tab. 6 in reinem Wasser etwas höher als in elektrolythaltigem.

---

[1]) H. Staudinger u. E. Trommsdorff in H. Staudingers „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose", Verlag Springer 1932, S. 333; W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A **181**, 249 (1938); **181**, 283 (1938).

[2]) Vgl. H. Staudinger u. F. Zapf, J. prakt. Chem. [2] **156**, 261 (1940).

Tabelle 6

Spezifische Viscosität gleich-konzentrierter Lösungen ($c = 10$ g/Liter) des Glykogenxanthogenates I in verschiedenen Elektrolyten

Lösungsmittel	η_{sp}	η_{sp}/c
H_2O	0,066	0,0066
0,1 n-NaOH	0,059	0,0059
2 n-NaOH	0,049	0,0049
4 n-NaOH	0,048	0,0048
0,1 n-NaCl	0,048	0,0048

Die gleichen Beobachtungen wurden auch an dem Glykogenxanthogenat II gemacht.

Tabelle 7

Spezifische Viscosität der Lösungen von Glykogen-xanthogenat II in Wasser und 2 n-Natronlauge

Lösungsmittel	c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c
H_2O	4,262	0,0358	0,0084
	4,578	0,0380	0,0083
2 n-NaOH . .	4,760	0,0338	0,0071
	4,662	0,0345	0,0074

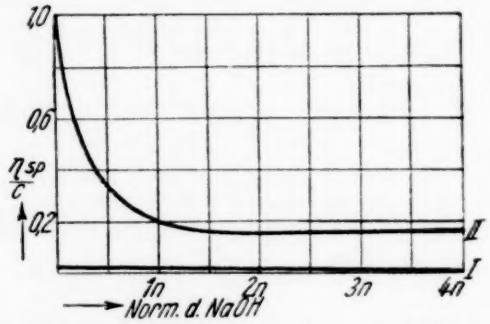
Die spezifische Viscosität der Lösungen von sphärokolloiden Glykogenxanthogenaten wird also durch Elektrolytzusatz viel weniger beeinflußt als diejenige der Lösungen von heteropolaren Linearkolloiden, wie z. B. von Cellulosexanthogenaten[1]) und polyacrylsaurem Natrium. Bei letzterer Gruppe nehmen die η_{sp}/c-Werte mit steigendem Elektrolytzusatz außerordentlich ab, um schließlich bei hohem Elektrolytzusatz konstant zu werden. Dieser Abfall der η_{sp}/c-Werte beruht darauf, daß die Schwarmbildung zwischen den Fadenionen unterbunden wird. Ist diese Schwarmbildung durch genügenden Elektrolytzusatz völlig aufgehoben, dann verhalten sich die heteropolaren Linearkolloide wie homöopolare[2]). In Lösungen der heteropolaren Sphärokolloide, wie dem Glykogenxanthogenat, erfolgt natürlich ebenfalls eine Schwarmbildung. Aber durch diese wird

[1]) Vgl. H. Staudinger u. F. Zapf, J. prakt. Chem. [2] 156, 261 (1940).

[2]) Vgl. Beitrag E. Trommsdorff in H. Staudingers „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose", Verlag Springer 1932, S. 364; H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie", Verlag Vieweg 1940, S. 63.

die Viscosität der Lösung kaum erhöht, da ja durch Schwarmbildung von kugelförmigen Teilchen nur größere Komplexe von annähernd kugelförmiger Gestalt entstehen[1]). Wird nun durch Elektrolytzusatz die Schwarmbildung hier aufgehoben, so sinkt die Viscosität nur unbeträchtlich.

Der große Einfluß von Elektrolytzusatz auf die η_{sp}/c-Werte bei heteropolaren Sphärokolloiden und Linearkolloiden sei nochmals an folgender graphischen Darstellung gezeigt.



η_{sp}/c-Werte von Glykogenxanthogenat I und Cellulosexanthogenat II mit steigender Konzentration von Natronlauge

In wäßriger Lösung des Glykogens erfolgt natürlich infolge des Fehlens von ionogenen Gruppen überhaupt keine Schwarmbildung; deshalb wird hier durch Zusatz von Elektrolyt die Viscosität überhaupt nicht beeinflußt. So besitzt eine Glykogenlösung in Wasser, Natronlauge und in Chlorcalciumlösung den gleichen η_{sp}/c-Wert, wie folgende Tab. 8 zeigt.

Tabelle 8
Viscositätsmessungen an Glykogen (reinst Merck)

Lösungsmittel	c (g/Liter)	η_{sp}	η_{sp}/c
H_2O	10	0,081 0,080	0,0081 0,0080
2n-NaOH . .	10	0,080 0,079	0,0080 0,0079
0,1 n-$CaCl_2$-Lsg.	10	0,080 0,080	0,0080 0,0080

6. K_m-Konstanten für Sphärokolloide

Berechnet man aus den Viscositätsmessungen von Glykogen, Glykogenxanthogenaten und Glykogenacetaten unter Berück-

[1]) Vgl. v. Smoluchowski, Kolloid-Z. 18, 190 (1916).

sichtigung des spezifischen Gewichtes die Konstante K für Sphärokolloide nach Gleichung (1), so hat diese nach folgender Tab. 9 für diese ganz verschiedenartigen Produkte die gleiche Größenordnung. Sie ist für die heteropolaren Xanthogenate nur wenig geringer als für die homöopolaren Produkte.

Tabelle 9

K_m-Werte für Glykogen und Glykogenderivate

Substanz	Lösungsmittel	Dichte s	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot s = K$	$\frac{K_{gef.}}{K_{ber.}}$ [1]
Glykogen [2]	Wasser	1,6	0,0080	0,0128	5,1
	2n-NaOH . . .		0,0080	0,0128	5,1
	0,1n-$CaCl_2$-Lsg.		0,0080	0,0128	5,1
	Formamid. . .		0,0086	0,0138	5,5
Glykogen-acetat [2]	Chloroform . .	1,5	0,0096	0,0144	5,8
Glykogen-xanthogenat	Wasser	1,5 [3]	0,0066	0,0099	4,0
	0,1n-NaOH . .		0,0059	0,0088	3,5
	2n-NaOH . . .		0,0049	0,0074	3,0
	0,1n-NaCl . .		0,0048	0,0072	2,9

Dies ist überraschend; denn man sollte erwarten, daß gerade die heteropolaren Glykogenxanthogenate stark solvatisiert sind und deshalb hochviscose Lösungen liefern. Tatsächlich ist das nicht der Fall. So beobachtet man auch in der Cellulosereihe, daß Lösungen von homöopolaren Cellulosederivaten, wie Celluloseestern und -äthern, höher viscos sind als solche der Cellulose in Schweizers Reagens, in der die Cellulose heteropolar gelöst ist. Die Lösungen von Cellulosenitraten und Celluloseäthern haben eine K_m-Konstante von $10—11.10^{-4}$, solche von Cellulose in Schweizers Reagens eine K_m-Konstante von 5.10^{-4}. [4]) Dagegen sind die Lösungen der heteropolaren polyacrylsauren Natriumsalze in Natronlauge etwas höher viscos als gleichkonzentrierte Lösungen der homöopolaren polymeranalogen Polyacrylsäureester in Butylacetat [5]).

[1]) $K_{ber.} = 0{,}0025$.

[2]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 530, 1 (1937).

[3]) Die Dichte des Glykogenxanthogenates konnte wegen des Salzgehaltes nicht bestimmt werden.

[4]) H. Staudinger, Papierfabrikant 36, 373, 381, 473, 481 (1938).

[5]) H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. 502, 201 (1933).

Die K_m-Konstanten für Glykogene sind ungefähr 3—5-mal so hoch wie die von Einstein berechnete, die den Wert von 0,0025 besitzt. Dieser Unterschied ist nicht etwa darauf zurückzuführen, daß die Makromoleküle des Glykogens nicht vollständig kugelförmig, sondern etwas langgestreckt sind; denn, wie oben erwähnt, besitzen Glykogene ebenso wie Glykogenacetate des verschiedensten Polymerisationsgrades annähernd die gleiche Konstante.

Tabelle 10

Viscositätsmessungen an gleichkonzentrierten Lösungen (c = 10 g/Liter) von polymerhomologen Glykogenen und Glykogenacetaten bei 20°

Substanz	Lösungsmittel	DP	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot s = K$
Glykogen	0,1 n-$CaCl_2$-Lösung	5000	0,080	0,0080	0,013
		1750	0,080	0,0080	0,013
		410	0,083	0,0083	0,013
	Formamid	5000	0,086	0,0086	0,014
		1750	0,086	0,0086	0,014
		410	0,083	0,0083	0,013
Glykogentriacetat	Chloroform	5300	0,098	0,0098	0,015
		1680	0,096	0,0096	0,014
		390	0,110	0,0110	0,017

Diese Makromoleküle ganz verschiedener Größe müssen danach kugelförmige Gestalt aufweisen und können nicht etwa langgestreckt sein[1]); denn dann müßten mit zunehmendem Polymerisationsgrad die η_{sp}/c-Werte größer werden. Der viel höhere Wert der K_m-Konstanten für das Glykogen und seine Derivate als der errechnete kommt dadurch zustande, daß diese kugelförmigen Makromoleküle große Mengen von Lösungsmittel im Innern des Makromoleküls festhalten. Entsprechend dem früher gegebenen Modell für die Konstitution des Glykogens ist anzunehmen[2]), daß in den kugelförmigen Molekülen die Glucoseketten zu einem sehr lockeren, weit verzweigten Gerüst angeordnet sind. Ein solches Gebilde kann Lösungsmittel nicht nur durch Solvatation binden, sondern auch

[1]) Die kugelförmige Gestalt ist auch durch direkte Beobachtung mit dem Übermikroskop bewiesen. Vgl. E. Husemann u. H. Ruska, J. prakt. Chem. [2] 156, 1 (1940).

[2]) Vgl. H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 530, 1 (1937).

im Inneren des Makromoleküls in den Zwischenräumen zwischen den Glucoseketten mechanisch festhalten. Man kann hier von einer „Immobilisierung“[1]) des Lösungsmittels sprechen.

Daß tatsächlich bei Sphärokolloiden mit kompakten Teilchen die gefundene Konstante mit der von Einstein berechneten übereinstimmt, wurde von Bancelin[2]) an Gummiguttsuspensionen nachgewiesen. Auch beim natürlichen Kautschuk-Latex stimmt die gefundene Konstante mit der berechneten annähernd überein; ebenso ist dies beim synthetischen Polystyrol-Latex der Fall. Bei allen diesen Sphärokolloiden ist die solvatisierte Oberfläche im Vergleich zu den im Innern des Kolloidteilchens befindlichen nicht solvatisierten Molekülen gering, so daß die Solvatation des Kolloidteilchens hier keinen besonderen viscositätserhöhenden Einfluß ausübt und diese deshalb vernachlässigt werden kann.

Bei molekular gelösten Stoffen, seien es makromolekulare oder niedermolekulare, ist dies dagegen nicht der Fall. So ist schon bei einer Reihe von niedermolekularen Stoffen mit annähernd kugelförmigen Molekülen die gefundene K_m-Konstante 30—40 % höher als die berechnete, so z. B. bei Glucose, Pentaacetylglucose und Pentabenzoylglucose. Diese Abweichungen werden hier entsprechend der schon von Einstein gemachten Annahme zum Teil mit der Solvatation dieser Moleküle zusammenhängen, zum Teil können sie auch darauf zurückzuführen sein, daß diese Moleküle nicht vollständig kugelförmige Gestalt besitzen.

Betrachtet man endlich die sphärokolloiden Eiweißstoffe, wie das Ovalbumin und das Hämoglobin, so wird bei diesen eine K_m-Konstante gefunden, die annähernd mit der berechneten übereinstimmt. Bei diesen Eiweißstoffen ist also zum Unterschied von Glykogen und seinen Derivaten die Raumbeanspruchung[3]) ungefähr 1.

Bei diesen sphärokolloiden Eiweißstoffen sollte man ein ähnliches Bauprinzip annehmen wie beim Glykogen; man könnte

[1]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 46, 255 (1928).

[2]) Bancelin, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 152, 1382 (1911).

[3]) W. Pauli u. E. Valko bezeichnen in „Der Kolloidchemie der Eiweißkörper“, Verlag Steinkopff 1933, S. 241, den Quotienten K (gefunden) zu K (berechnet) als „scheinbare Raumbeanspruchung“.

Tabelle 11

Vergleich der K_m-Werte von niedermolekularen Stoffen mit Kugelmolekülen und von Sphärokolloiden

Substanz	Lösungsmittel	Dichte s	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot s = K_{gef.}$	$\frac{K_{gef.}}{K_{ber.}}$
Glucose[1])	Wasser	1,6	0,0027	0,0043	1,7
Pentaacetyl-glucose[2]) . .	Benzol	1,3	0,0023	0,0030	1,2
Pentabenzoyl-glucose[2]) .	Benzol	1,1	0,0031	0,0034	1,4
Ovalbumin[3])	Wasser	1,4	0,0019	0,0027	1,1
Kautschuk-Latex[4]) . . .	Serum	0,90	0,0027	0,0024	0,96
Balata-Latex[4])	Serum	0,91	0,0033	0,0030	1,2
Synth. Polystyrol-Latex[5])	Benzol	1,06	0,0026	0,0027	1,1

erwarten, daß hier stark verzweigte kugelförmige Makromoleküle vorliegen. In diesem Falle müßte die gefundene K_m-Konstante höher als die berechnete sein. Da die sphärokolloiden Eiweißstoffe die Raumbeanspruchung 1 haben, so müssen in diesen die Grundmoleküle zu einer ähnlichen kompakten Kugel angeordnet sein wie in einem Latextröpfchen, und zwar derart, daß nur die Oberfläche der Eiweißstoffe solvatisiert ist, nicht dagegen die im Innern des Kolloidteilchens befindlichen Gruppen. Das von D. M. Wrinch vorgeschlagene Cyclol-Modell[6]) kann eine Deutung für dieses experimentelle Ergebnis liefern. Dieses Ergebnis über den Bau der sphärokolloiden Eiweißkörper macht es von neuem erforderlich, Methoden auszuarbeiten, um den inneren Aufbau dieser merkwürdigen sphärokolloiden Teilchen aufzuklären. Es ist nachzuweisen, ob die Kolloidteilchen dieser Gruppe von Proteinen mit den Makromolekülen identisch sind, ob also das physikalische Teilchengewicht auch wirklich ein chemisches Molekulargewicht darstellt[7]).

---

[1]) Umgerechnet nach den Viscositätsmessungen von O. Pulvermacher, Z. anorg. allg. Chem. **113**, 141 (1920).

[2]) H. Staudinger u. A. E. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2140 (1937).

[3]) Jacques Loeb, „Die Eiweißkörper" Verlag Springer Berlin 1924 S. 214.

[4]) Kl. Fischer, Dissertation 1938, Freiburg/Br.

[5]) H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1691 (1935).

[6]) D. M. Wrinch, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **160**, 59 (1937).

[7]) H. Staudinger, J. prakt. Chem. (2) **156**, 11 (1940).

Zusammenhang zwischen viscosimetrisch und osmotisch bestimmten Polymerisationsgraden bei Hochpolymeren

Von **R. Houwink**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 15. September 1940)

Neuerdings wurde von Staudinger[1]) und Warth eine Untersuchung über bestimmte Polyester veröffentlicht, aus welcher hervorgeht, daß bei diesen Stoffen keine Übereinstimmung zwischen dem viscosimetrisch und dem osmotisch bestimmten Molekulargewicht besteht. Zur Erklärung dieser Diskrepanz wird von ihnen angenommen, daß die Moleküle der Polyester nicht gerade, sondern verzweigt oder geknäuelt[2]) sind. Bekanntlich beruht die Molekulargewichtsbestimmung auf viscosimetrischem Wege nach Staudinger[3]) auf der Annahme, daß die spezifische Viscosität proportional mit dem Molekulargewicht M ansteigt

(1) $$\eta_{sp} = K\, c\, M_{visc.}$$

c = Konzentration.

Es sei nun darauf hingewiesen, daß Kuhn[4]) für gelöste Knäuel von bestimmtem Polymerisationsgrade berechnet hat, daß die spezifische Viscosität mit $N^{0,8}$ bis $N^{0,9}$ zunimmt, wenn N die Zahl der Kettenglieder ist. Weil N dem wirklichen Molekulargewicht $M_{wirkl.}$ proportional ist, läßt sich daher schreiben:

(2) $$\eta_{sp} = K_1\, c\, M_{wirkl.}^{0,8 \text{ bis } 0,9}$$

[1]) H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. 155, 261 (1940).

[2]) Hydrodynamisch gesehen wird es wohl wenig ausmachen, ob Verzweigungen oder Knäuel vorliegen.

[3]) H. Staudinger, Die hochmol. Verb., Berlin 1932.

[4]) W. Kuhn, Angew. Chem. 49, 858 (1936).

Nimmt man weiter an, daß auf osmotischem Wege das wirkliche Molekulargewicht — es sei, daß Ketten oder Knäuel vorliegen — bestimmt wird, dann sollte es also einfach sein, mit Hilfe der Formeln (1) und (2) auszumachen, welche Molekülform vorliegt.

Wir haben nun auf rechnerischem Wege untersucht, ob die Kuhnsche Formel (2) sich mit den osmotischen Ergebnissen von Staudinger und Warth vereinbaren läßt, und dabei zeigte es sich, daß dies nicht genau der Fall ist. Man kann nun versuchen, durch Abänderung der Formel (2) den experimentellen Ergebnissen näher zu kommen, und aus dieser Überlegung haben wir in Abb. 1 den Logarithmus des osmotisch gefundenen Molekulargewichtes gegen den Logarithmus des viscosimetrisch bestimmten aufgetragen, und zwar auf Grund folgender Erwägung.

Formel (2) läßt sich allgemein schreiben:

$$\text{Log}\,\eta_{sp} = n\,\text{Log}\,M_{\text{wirkl.}} + K', \tag{3}$$

wenn n der Exponent (in diesem Falle 0,8 bis 0,9) ist.

Unter Berücksichtigung der Formel (1) ist also:

$$\text{Log}\,M_{\text{visc.}} = n\,\text{Log}\,M_{\text{wirkl.}} + K'' \tag{4}$$

In Abb. 1 werden die Daten verschiedener Meßserien aus der Arbeit von Staudinger und Warth in der erwähnten Weise gegeneinander aufgetragen. K'' wird durch die von der Abszisse abgeschnittenen Stücke dargestellt.

Es ergibt sich hieraus, daß innerhalb der Meßfehler tatsächlich gerade Linien erhalten werden, wie man auf Grund der Formel (4) erwarten durfte. Aus dem Neigungswinkel läßt sich der Exponent $n = 0{,}6$ ableiten, und man erhält dann an Stelle der Kuhnschen Formel:

$$\eta_{sp} = K_1\, c\, M^{0{,}6}_{\text{wirkl.}} \tag{5}$$

Es wird also eine Abweichung vom Kuhnschen Exponenten $n = 0{,}85$ gefunden, und es läßt sich die Frage stellen, welche Ursache hierfür gelten kann. Es kann sein, daß die Knäuel der Polyester ungenügend dem idealen Knäuel, der den Rechnungen von Kuhn zugrunde liegt, nahe kommen, eine Möglichkeit, die von Kuhn ohne weiteres offen gelassen wird. Es ist z. B. möglich, daß die Polyesterknäuel infolge des Vor-

handenseins von polaren Gruppen kompakter sind als die lockeren Knäuel, welche **Kuhn** in seiner Berechnung voraussetzt. Um hierüber weiter zu entscheiden, wird es notwendig sein, viel mehr und genaues experimentelles Material an verschiedenartigen (Knäuel-) Systemen zu sammeln. Es muß näm-

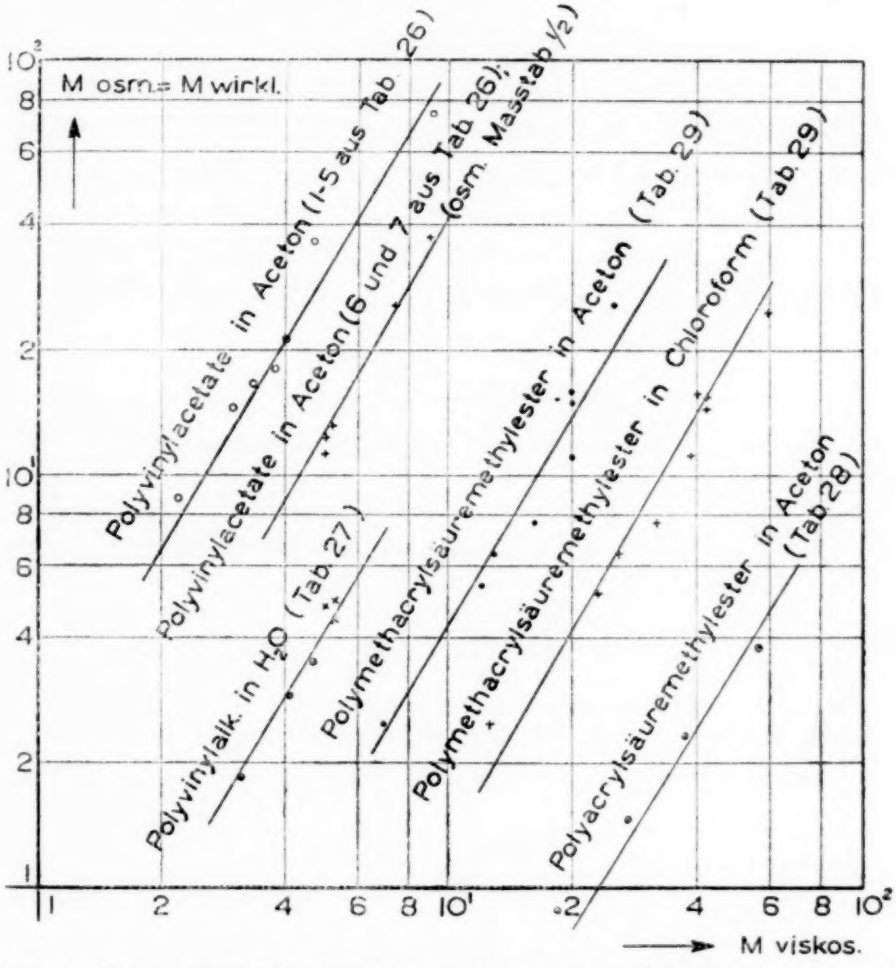


Abb. 1. Wenn man die osmotisch bestimmten Molekulargewichte gegen die viscosimetrisch bestimmten aufträgt, bekommt man gerade Linien mit einer Neigung, die $n = 0{,}6$ in Formel (4) entspricht. Der Deutlichkeit wegen sind die Linien in der Abb. 1 auseinander geschoben worden, weil sie sonst fast zusammenfallen würden. Dies ergibt sich aus den nachfolgenden Werten von K'' (für die Linien von links nach rechts):
3,8; 4,3; 4,7; 2,4; 4,8; 3,4.

lich zugegeben werden, daß die Streuungen in den Meßpunkten um die geraden Linien von Abb. 1 herum noch zu groß sind, um mit genügender Sicherheit den Exponenten n zu be-

stimmen[1]). Die weitere experimentelle Prüfung liegt jedoch leider nicht auf unserem Wege; es war nur unsere Absicht, zu versuchen, in die scheinbare Unstimmigkeit, die Staudinger und Warth zwischen den viscosimetrisch und osmotisch gemessenen Molekulargewichten gefunden haben, etwas mehr Licht zu bringen.

Zusammenfassung

Auf Grund einer graphischen Methode wird versucht, die von Staudinger und Warth gefundene Diskrepanz zwischen viscosimetrisch und osmotisch bestimmten Molekulargewichten bei Polyestern näher zu deuten. Anknüpfend an die Kuhnsche Formel für den Zusammenhang zwischen Knäuelvolumen (Molekulargewicht) und Viscosität in Lösung wird eine Formel (5):

$$\eta_{sp} = K_1 \, c \, M_{\text{wirkl.}}^{0,6} \tag{5}$$

gefunden, welche insoweit von der Kuhnschen abweicht, daß von Kuhn der Exponent auf 0,85 berechnet wird. Eine Erklärung hierfür wird angedeutet.

---

[1]) So läßt sich z. B. die Gerade für die Zahlen der Tab. 28 auch so ziehen, daß $n = 0{,}75$ gefunden wird.

Delft, den 14. September 1940.

Anschr. d. Verf.: Dr. R. Houwink, Wassenaar (Holland), Nassaulaan 13.

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über die Bestimmung des Molekulargewichts und den Aufbau von Kautschuk, Guttapercha und Balata

258. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen[1])

Von **H. Staudinger** und **Kl. Fischer**[2])

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Oktober 1940)

Es werden einige Polyprene zu polymeranalogen Polypranen reduziert und so weitere Beweise für den makromolekularen Bau der Polyprene erbracht. An Polyprenen und Polypranen werden osmotische und viscosimetrische Messungen ausgeführt. Die viscosimetrisch ermittelten Kettenlängen betragen ein Drittel bis ein Fünftel der nach der osmotischen Methode erhaltenen Durchschnittspolymerisationsgrade. Bei mastizierten und oxydierten Kautschuken hängen diese Abweichungen mit Verzweigungen der Makromoleküle zusammen. Die Form der Makromoleküle der Polyprene ist dagegen noch nicht endgültig geklärt.

Inhaltsangabe

Seite

1. Über den makromolekularen Bau von Kautschuk, Guttapercha und Balata 20
2. Ältere Molekulargewichtsbestimmungen von Kautschuken . . . 26
3. Bestimmung der $K_{\ddot{a}qu}$-Konstanten von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen 32
4. Berechnung von K_m- bzw. $K_{\ddot{a}qu}$-Werten auf Grund von früheren Messungen 35
5. Bestimmung der K_m- bzw. $K_{\ddot{a}qu}$-Werte von Balata und Guttapercha 40

---

[1]) 257. Mitteilung: Z. physik. Chem. Abt. B 47, 155 (1940); zugleich 49. Mitteilung über Isopren und Kautschuk; 48. Mitteilung: H. Staudinger, Mitteilung für die Rubber Technology Conference, London, Mai 1938. Paper No. 98.

[2]) Diss. Kl. Fischer, Freiburg i. B. 1938. D 25.

Seite
6. Bestimmung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte von Kautschuken . . . 48
7. Bestimmung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte von mastizierten, oxydierten und cyclisierten Kautschuken 55
8. Bestimmung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte von Polypranen 64
9. Über den Bau der Makromoleküle des Kautschuks, der Guttapercha und Balata 70

1. Über den makromolekularen Bau von Kautschuk, Guttapercha und Balata

Die Konstitution des Kautschuks, der Guttapercha und der Balata wird nach derselben Methode aufgeklärt wie die der niedermolekularen organischen Substanzen, nämlich dadurch, daß man die Stoffe löst und die Größe und Bauart ihrer gelösten Teilchen untersucht[1]). Die Frage nach der Natur der kolloiden Lösungen dieser Kohlenwasserstoffe war lange Zeit eine strittige. Vor zwei Jahrzehnten nahm man vielfach an, daß die eigentlichen Moleküle dieser Kohlenwasserstoffe relativ klein seien, und daß die Kolloidteilchen dadurch entstünden, daß diese kleinen Moleküle sich sekundär zu Micellen zusammenlagern. In geeigneten Lösungsmitteln, wie Campher und Menthol, schien nach Pummerer[2]) der Kautschuk in der Tat niedermolekular gelöst zu sein, eine Beobachtung, die sich später als unrichtig herausstellte[3]).

Meyer und Mark[4]) vertraten in einer Reihe von im Jahre 1928 erschienenen Publikationen die Auffassung, daß die Kolloidteilchen des Kautschuks Micellen aus längeren Hauptvalenzketten seien, und zwar sollten diese aus 75—150 Iso-

[1]) Auf dieses methodische Vorgehen sei nochmals besonders hingewiesen; denn in der Literatur wird mehrfach die Auffassung vertreten, daß durch röntgenographische Untersuchungen die Konstitution der Hochpolymeren und damit auch des Kautschuks aufgeklärt wäre. Derartige Untersuchungen erlauben aber keine Aussagen über die Bauart und die Größe der Makromoleküle.

[2]) R. Pummerer, H. Nielsen u. W. Gündel, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2167 (1927).

[3]) H. Staudinger, M. Asano, H. F. Bondy u. R. Signer, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2575 (1928); R. Pummmerer, A. Andriessen u. W. Gündel, ebenda **62**, 2628 (1929); R. Pummerer, Kautschuk **5**, 129 (1929).

[4]) K. H. Meyer, Z. angew. Chem. **41**, 935 (1928).

prenresten bestehen; derartige Ketten seien dann sekundär durch „Micellarkräfte“ zu Micellen zusammengelagert. Die Verfasser führen folgendes aus: „Die hohe Viscosität der Kautschuklösungen, z. B. in Benzol, läßt wohl darauf schließen, daß in diesen Lösungsmitteln sehr große, stark solvatisierte Micellen vorliegen“[1]. Diese Hypothese schien eine befriedigende Erklärung für die Natur des Kautschuks und seiner Lösungen zu geben; denn die leichte Veränderlichkeit der Kautschuklösungen, die sich dadurch kundtut, daß die Viscosität beim Stehen zu- oder abnehmen kann, wurde dadurch scheinbar verständlich.

Im Gegensatz dazu kamen H. Staudinger und J. Fritschi[2] schon 1922 zu dem Ergebnis, daß der Kautschuk makromolekular gebaut ist, daß also die Kolloidteilchen in den verd. Lösungen des Kautschuks die „Makromoleküle“ selbst sind, und zwar auf Grund der Feststellung, daß durch Reduktion desselben ein hochmolekularer Hydrokautschuk gewonnen wird. Die kolloiden Lösungen desselben sind beständig und zeigen keine Alterungserscheinungen[3]. Die Alterungserscheinungen des Kautschuks sind daher auf die Reaktionsfähigkeit des ungesättigten Kautschuk-Kohlenwasserstoffs zurückzuführen.

Eine definitive Entscheidung zwischen der micellaren Auffassung von Meyer und Mark und der makromolekularen war damit noch nicht erbracht. Der makromolekulare Aufbau der Kolloidteilchen wurde dadurch bewiesen, daß eine Reihe polymerhomologer Polyprene zu polymeranalogen Polypranen durch Reduktion übergeführt wurden[4]; denn dieses Ergebnis ist mit der früher allgemein[5] vertretenen Anschauung eines micellaren Baues der Kautschukteilchen unvereinbar.

---

[1] K. H. Meyer u. H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1945 (1928).

[2] H. Staudinger u. J. Fritschi, Helv. chim. Acta **5**, 785 (1922); Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1203 (1924).

[3] H. Staudinger, Helv. chim. Acta **13**, 1324 (1930); derselbe u. W. Feist, ebebenda **13**, 1361 (1930); derselbe u. E. O. Leupold, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 308 (1934); derselbe, Kolloid-Z. **54**, 129 (1931).

[4] H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 304 (1934).

[5] J. W. Mc. Bain u. D. A. Scott, Ind. and. Eng. Chemistry **28**, 470 (1936).

Die Durchführung solch polymeranaloger Umsetzungen stößt beim Kautschuk infolge seiner Reaktionsfähigkeit, hauptsächlich infolge seiner Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff, auf Schwierigkeiten. Wenn wir ein Terpen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ reduzieren, so wird diese Reduktion praktisch vollständig vor sich gehen, auch wenn geringe Mengen von dem ungesättigten Terpen durch Luftsauerstoff autoxydiert werden; denn die Gegenwart einer ganz geringen Menge von beispielsweise 0,047 % Sauerstoff reicht nur aus, um 0,2 % des Terpens zu oxydieren bei der Annahme, daß 1 Mol Sauerstoff mit 1 Mol Terpen sich umsetzt, und daß der Sauerstoff vollkommen in Reaktion tritt Dieser geringen Menge von Autoxydationsprodukten wird bei solchen Reduktionen in der Regel keine Beachtung geschenkt, da diese Nebenprodukte bei der Reinigung des Reduktionsproduktes z. B. durch Destillation als geringe Mengen Schmieren zurückbleiben und so leicht zu entfernen sind.

Verwandelt man in der gleichen Weise Kautschuk vom Durchschnittspolymerisationsgrad 1000 zu einem Hydrokautschuk, so genügt diese Menge von 0,047 % Sauerstoff, um sämtliche Makromoleküle dieses hochmolekularen Kautschuks abzubauen wieder unter der Voraussetzung, daß ein Sauerstoffmolekül mit einem Makromolekül des Kautschuks in Reaktion tritt und daß sämtlicher Sauerstoff verbraucht wird. Die Oxydationsprodukte des Kautschuks bestehen aus Spaltstücken des Makromoleküls, sind also abgebaute Kautschuke; und diese lassen sich nicht oder nur sehr unvollkommen von dem unveränderten Hydrokautschuk entfernen. Wenn man also bei der Reduktion des Kautschuks Luftsauerstoff nicht auf das peinlichste ausschließt, ist es nicht möglich, Kautschuk von einem bestimmten Durchschnittspolymerisationsgrad in ein polymeranaloges Reduktionsprodukt überzuführen[1]). In der Regel wird deshalb bei der Reduktion des Kautschuks ein Hydrokautschuk von einem geringeren Durchschnittspolymerisationsgrad erhalten als ihn das Ausgangsprodukt besitzt. Welche geringe Sauerstoffmengen

[1]) Über die Empfindlichkeit des Kautschuks gegen Sauerstoff vgl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 730 (1930).

nötig sind, um Polyprene vom verschiedenen Durchschnittspolymerisationsgrad zu autoxydieren, wird in Tab. 1 angegeben; dabei wird ebenfalls wieder angenommen[1]), daß 1 Molekül Sauerstoff mit 1 Molekül Polypren in Reaktion tritt[2]).

Tabelle 1

Abbau von polymerhomologen Kautschukkohlenwasserstoffen durch Sauerstoff im Verhältnis 1 Mol : 1 Mol

Produkt	Molekulargewicht	Menge des O_2 in %
$(C_5H_8)_{10}$	680	4,7
$(C_5H_8)_{100}$	6800	0,47
$(C_5H_8)_{1000}$	68000	0,047
$(C_5H_8)_{5000}$	340000	0,0094

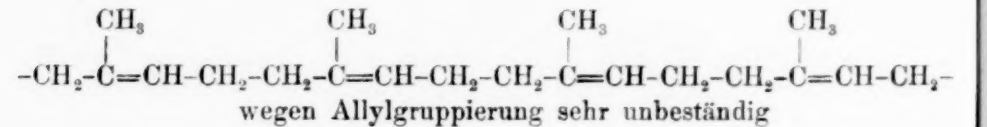
Die Überführung von Polyprenen in polymeranaloge Polyprane wird weiter dadurch erschwert, daß die Polyprene nicht nur oxydativ abgebaut werden, sondern daß sie bei höherer Temperatur auch verkrackt werden können, da diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe infolge der Allylgruppierungen sehr unbeständig sind[3]). Deshalb muß bei der Reduktion vorsichtig vorgegangen werden, indem man zuerst bei relativ niederer Temperatur (100—120°) einen Teil der Doppelbindungen der Polyprene reduziert. Diese teilweise ungesättigten Produkte sind viel beständiger als die Polyprene selbst und werden schwerer verkrackt als diese, da die Allylgruppierungen, die die leichte Verkrackung verursachen, aufgehoben sind.

[1]) Tatsächlich sind größere Mengen Sauerstoff nötig, um ein Polypren zur Hälfte abzubauen; vgl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose", Verlag Springer, Berlin 1932, S. 414.

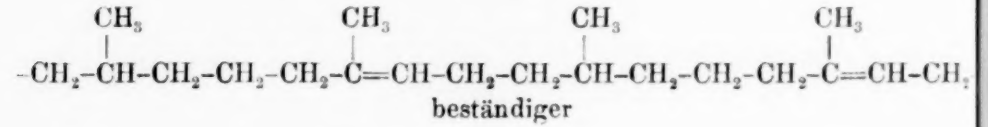
[2]) Dazu kommt noch, daß die Reduktion in Lösung vorgenommen werden muß und daß Polyprene von hohem Polymerisationsgrad in weit verdünnteren Lösungen verarbeitet werden müssen als solche von geringem Polymerisationsgrad; denn bekanntlich wächst die Viscosität gleichkonzentrierter Gellösungen von polymerhomologen Polyprenen mit steigendem Polymerisationsgrad außerordentlich.

[3]) Auf diese Allylgruppierungsregel ist schon in zahlreichen Arbeiten hingewiesen worden; vgl. H. Staudinger u. A. Rheiner, Helv. chim. Acta **7**, 23 (1924); derselbe, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1203 (1924); Kolloid-Z. **54**, 129 (1931); derselbe u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **13**, 1334 (1930); neuerdings hat O. R. Schmidt diesen Gedanken aufgegriffen, vgl. Z. physik. Chem. Abt. A **159**, 337 (1932).

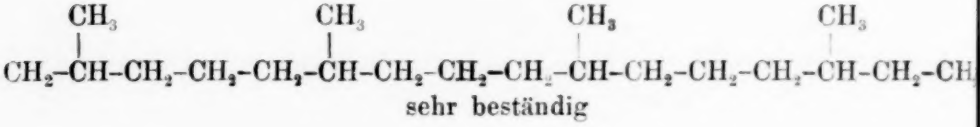
Dann kann in einer zweiten Phase bei höherer Temperatur (150—160°) die Reduktion beendet werden. Der Hydrokautschuk selbst ist, worauf schon früher vielfach hingewiesen wurde, sehr stabil[1]) und wird selbst bei sehr hoher Temperatur nicht verkrackt.



wegen Allylgruppierung sehr unbeständig



beständiger



sehr beständig

Um den makromolekularen Bau von Kautschuk, Guttapercha und Balata zu beweisen, wurde nicht nur je ein Vertreter in ein polymeranaloges Hydrierungsprodukt übergeführt, sondern eine Reihe von Produkten mit verschiedenen Durchschnittspolymerisationsgraden[2]). In einer früheren Arbeit[3]) wurde der Nachweis für die Überführung der Polyprene zu polymeranalogen Polypranen dadurch erbracht, daß die Viscosität von Sollösungen der ungesättigten Ausgangskohlenwasserstoffe und ihrer Hydrierungsprodukte bestimmt und daraus die η_{sp}/c-Werte berechnet wurden. Die η_{sp}/c-Werte der Ausgangsprodukte sind ungefähr die gleichen wie die der Hydrie-

[1]) Vgl. Anmerkung 3 auf S. 21.

[2]) In den früheren Arbeiten wurden die hemikolloiden und mesokolloiden Polyprene Vertreter, die durch thermischen Abbau von Kautschuk und Guttapercha erhalten wurden, als die niederen Glieder der polymerhomoligen Reihe angesehen; vgl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. **468**, 1 (1929). Dies ist aber nach den nachfolgenden Untersuchungen (vgl. S. 84) nicht vollkommend zutreffend, da bei der Verkrackung der Makromoleküle der eukolloiden Polyprene auch Cyclisierungen oder sonstige Veränderungen an Makromolekülen stattfinden können.

[3]) H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 304 (1934).

rungsprodukte. Daraus wurde geschlossen, daß die Hydrierungsprodukte den gleichen Durchschnittspolymerisationsgrad wie die Polyprene besitzen, daß also die Reduktion der Polyprene zu polymeranalogen Polypranen führte. Die Berechtigung dieser Schlußfolgerung geht daraus hervor, daß Squalen und Hydrosqualen[1]) gleiche η_{sp}/c-Werte besitzen. Ferner haben hemikolloide Polyprene die gleichen K_m-Werte wie die hemikolloiden Polyprane[2]). Die Doppelbindungen in den Fadenmolekülen dieser Kohlenwasserstoffe üben also auf die Größe der η_{sp}/c-Werte keinen Einfluß aus, sondern dieselbe hängt nur von der Länge der Moleküle ab.

In den früheren Arbeiten[3]) wurden Angaben über den Durchschnittspolymerisationsgrad bzw. das Durchschnittsmolekulargewicht der betreffenden Polyprene und Polyprane gemacht. Dieselben wurden aber nicht osmotisch bestimmt, sondern aus den η_{sp}/c-Werten berechnet. Dabei wurde angenommen, daß die bei hemikolloiden Polyprenen und Polypranen erhaltene K_m-Konstante auch zur Berechnung des Molekulargewichtes von meso- und eukolloiden Vertretern angewandt werden kann. Es wurde also vorausgesetzt, daß folgendes Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle für alle Vertreter der polymerhomologen Reihe gültig ist.

$$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} = K_m . M, \tag{1a}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m . P. \tag{1b}$$

Dabei ist M das Molekulargewicht, P der Polymerisationsgrad, η_{sp} die spezifische Viscosität, c_{gm} die Konzentration der Lösung in Grundmolen pro Liter, c die Konzentration in Gramm pro Liter und K_m eine Konstante. Der Ausdruck η_{sp}/c wird im folgenden als Viscositätszahl bezeichnet[4]).

---

[1]) H. Staudinger u. H. P. Mojen, Kautschuk **12**, 121 (1936).

[2]) H. Staudinger u. R. Nodzu, Helv. chim. Acta **13**, 1350 (1930).

[3]) H. Staudinger u. H. F. Bondy, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 734 (1930); derselbe, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 921 (1930); Kautschuk **6**, 153 (1930); derselbe u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. **488**, 127 (1931).

[4]) Vgl. H. Staudinger, Cellulosechemie 1940, Dezemberheft.

Formel (1 a) und (1 b) können auch in folgender Weise geschrieben werden:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_{äqu} \cdot n \,. \tag{1 c}$$

Dabei bedeutet n die Kettengliederzahl, $K_{äqu}$ die Kettenäquivalentgewichtskonstante; letztere ist gleich der K_m-Konstanten dividiert durch die Anzahl der Kettenglieder im Grundmolekül.

Nach den nachfolgenden Untersuchungen trifft die obige Annahme nicht zu; denn für die meso- und eukolloiden Polyprene und Polyprane gilt die obige Beziehung nicht, und die bei hemikolloiden Vertretern gefundenen K_m-Werte können nicht zur Berechnung des Molekulargewichtes der hochmolekularen Glieder benutzt werden. Nach neueren Bestimmungen ist der K_m-Wert für die hochmolekularen Polyprene und Polyprane im Durchschnitt $1{,}4 \cdot 10^{-4}$. Um eine Vorstellung über den Durchschnittspolymerisationsgrad der zur Untersuchung verwandten Polyprene und der daraus gewonnenen Polyprane zu geben, wurde mit diesem neuen Wert der Polymerisationsgrad der beiden Produkte nochmals berechnet. In der Tab. 2 sind die Versuche der früheren Arbeiten und einer Reihe neuer Ergebnisse zusammengestellt.

Die in Tab. 2 niedergelegten Versuche geben den Beweis für den makromolekularen Bau der Polyprene, also des Kautschuks, der Guttapercha und Balata; damit ist für die weitere Erforschung dieser Produkte die sichere Grundlage gelegt.

2. Ältere Molekulargewichtsbestimmungen von Kautschuken

Das Teilchengewicht von Kolloidteilchen in Kautschuklösungen wurde früher von verschiedenen Forschern durch osmotische Messungen bestimmt; in den letzten Jahren ist es auch durch Messungen mit der Ultrazentrifuge ermittelt worden. Da jetzt der makromolekulare Bau des Kautschuks bewiesen ist, liefern solche Bestimmungen die Molekulargewichte und nicht die Micellgewichte [1], wie man früher angenommen hat [2].

[1] K. H. Meyer u. H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1935 (1928).

[2] Über die Unterschiede zwischen Micellgewicht und Molekulargewicht vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie", Verlag Vieweg, Braunschweig 1940, S. 103.

Tabelle 2[1])

Umwandlung polymerhomologer Polyprene in polymeranaloge Polyprane

	1	2	3	4	5	6
Nr.	Produkt	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP viscosim. $K_m = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$	Produkt	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP viscosim. $K_m = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$
1	Abgebaute Balata[2])	0,0371	[4])	Abgebaute Hydrobalata	0,0319	[4])
2	Balata[3])	0,154	1100	Hydrobalata zu 70% hydriert	0,124	900
3	Balata[2])	0,220	1600	Hydrobalata zu 100% hydriert	0,219	1600
4	Guttapercha[3])	0,150	1100	Hydroguttapercha zu 89% hydriert	0,130	950
5	Kautschuk[3])	0,125	900	Hydrokautschuk zu 58% hydriert	0,134	950
6	Kautschuk[2]) Fr. I	0,347	2500	Hydrokautschuk Fr. I fast 50% hydriert a)	0,335	2400
				Hydrokautschuk Fr. I fast 100% hydriert b)	0,365	2600
7	Kautschuk[2]) Fr. II	0,448	3200	Hydrokautschuk Fr. II fast 50% hydriert a)	0,439	3100
				Hydrokautschuk Fr. II fast 100% hydriert b)	0,422	3000
8	Kautschuk[2]) Fr. III	0,480	3400	Hydrokautschuk Fr. III fast 100% hydriert	0,412	2900

Die Ermittlung des Molekulargewichts von Kautschuk aus osmotischen Messungen stößt auf die Schwierigkeit, daß für diese Lösungen das van't Hoffsche Gesetz wie für alle Lösungen von linearmakromolekularen Stoffen nicht gilt[5]),

[1]) Über die experimentelle Durchführung dieser Versuche vgl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 304 (1934); ferner S. 64 dieser Arbeit.

[2]) H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 730 (1930).

[3]) Neue Versuche.

[4]) Für abgebaute Polyprene und Polyprane vom Polymerisationsgrad 250 sind die K_m-Werte noch nicht bekannt. Die Molekulargewichte müssen erst noch osmotisch bestimmt werden.

[5]) H. Staudinger u. G. V. Schultz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2336 (1935).

da die p/c-Werte mit steigender Konzentration anwachsen. Um aus solchen osmotischen Messungen das Molekulargewicht zu ermitteln, gibt es verschiedene Wege. Wo. Ostwald machte den Vorschlag, durch graphische Extrapolation die $\lim_{c \to 0} p/c$-Werte zu ermitteln, und diese der Berechnung des Molekulargewichts zugrunde zu legen[1]).

Dieses Verfahren führt bei nicht zu hochmolekularen Produkten zu brauchbaren Ergebnissen. Dies erkennt man daran, daß bei osmotischen Messungen ein und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln die $\lim_{c \to 0} p/c$-Werte die gleichen sind, obwohl der Anstieg der p/c-Werte mit wachsender Konzentration in den einzelnen Lösungsmitteln infolge der nicht gleichartigen Solvatation der Fadenmoleküle verschieden ist[2]). Die graphische Extrapolation wird bei Produkten mit sehr hohen Molekulargewichten unsicher.

---

[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 49, 60 (1929); allerdings sind folgende Ausführungen Wo. Ostwalds unverständlich, da die Makromoleküle wie die Moleküle niedermolekularer Stoffe keine variable Größe besitzen. Vgl. S. 72. „Immerhin gibt es natürlich Grenzübergänge zwischen Molekular- und Micellargewicht. Der wichtigste Fall tritt bei den sogenannten Eukolloiden auf, d. h. bei Teilchen, die ihre kolloiden Dimensionen der Summation von extrem viel Atomen durch primäre Valenzkräfte verdanken, und die ihre Dimensionen offenbar auch nur durch Variationen dieser stärksten Affinitäten variieren können. Hierher gehören z. B. die Primärteilchen von Eiweißkörpern, obschon der Verfasser es für wahrscheinlich hält, daß in den üblichen Proteinsolen diese Primärteilchen meist durch schwächere Kräfte zu Sekundärteilchen aggregiert sind, die ihrerseits stark in bezug auf Größe, Solvatation usw. variieren können. Hier tritt der Grenzübergang zwischen Micellar- und Molekulargewicht auf besonders bei Betrachtung außerordentlich verdünnter Sole, insofern als sich in äußerst verdünntem Zustande häufig (aber nicht notwendig) die Sekundärteilchen spontan zu den kleinsten Einheiten dispergieren, die nur durch primäre Valenzen zusammengehalten werden. In diesen Fällen erscheint das Molekulargewicht als Limeswert des Micellargewichtes bei theoretisch unendlicher Verdünnung des Systems. Von diesem Gesichtspunkte aus hat natürlich auch der Verfasser nichts einzuwenden, wenn man vom „Molekulargewicht" eines Soles — im Sinne eines Limeswertes des variablen Micellargewichtes — besonders bei Eukolloiden spricht."

[2]) A. Dobry, J. chim. physique 32, 50 (1935); Bull. Soc. chim. France, Mem. 2, 1882 (1935).

Genauer läßt sich das Molekulargewicht nach der von G. V. Schulz[1]) aufgestellten Formel aus den osmotischen Drucken bei höherer Konzentration, vor allem bei den eukolloiden Produkten, berechnen:

$$(2a) \qquad M = \frac{R.T.c}{p\,(1 - c.s)}.$$

Dabei werden die s-Werte aus einer Kurve ermittelt, die nach folgender Gleichung aufgestellt ist:

$$(2b) \qquad s = \frac{1}{c} - \frac{R.T}{p.M}.$$

Die Größe s wird von G. V. Schulz[2]) als spezifisches Wirkungsvolumen bezeichnet. Um aus osmotischen Messungen die s-Werte zu berechnen, wird so vorgegangen, daß man das Durchschnittsmolekulargewicht durch graphische Extrapolation, also nach der ersten Methode, ungefähr ermittelt und dieses solange vergrößert oder verkleinert, bis sämtliche s-Werte bei verschiedenen osmotischen Drucken unter Anwendung logarithmischen Maßstabes annähernd auf eine Gerade fallen. Diese Gerade wird dann zur Berechnung der Durchschnittsmolekulargewichte aus den osmotischen Messungen benützt. Interessant ist dabei das Ergebnis, daß die s-Werte von Kautschuken verschiedener Behandlung nicht auf der gleichen Geraden liegen. Berechnet man aus den osmotischen Messungen von W. A. Caspari[3]) die s-Werte, so liegen diejenigen von nicht abgebauten Kautschuken auf einer anderen Geraden als die von abgebauten. Dies läßt den Schluß zu, daß die Makromoleküle dieser verschiedenen Kautschuksorten nicht die gleiche Gestalt besitzen, eine Frage, auf die wir in einem späteren Teil dieser Arbeit nochmals zurückkommen werden (Abb. 1).

Als Beispiel sei die Berechnung einiger Molekulargewichte auf Grund der Messungen von W. A. Caspari nochmals angegeben (Tab. 3).

---

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 317 (1936).

[2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **184**, 30 (1939).

[3]) W. A. Caspari, J. chem. Soc. London **105**, 2139 (1914); diese Berechnung ist von G. V. Schulz durchgeführt, vgl. Z. physik. Chem. Abt. A **158**, 243 (1932).

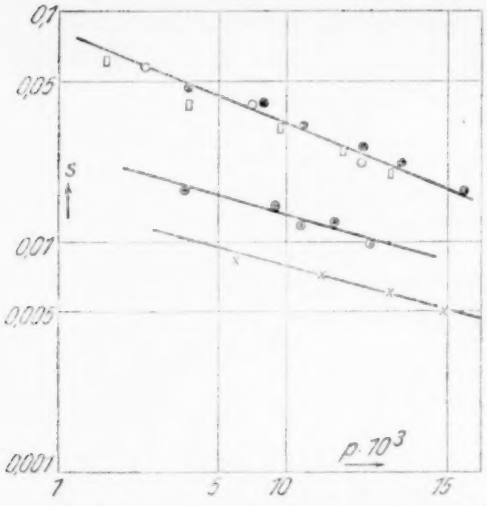


Abb. 1. Abhängigkeit des spezifischen Wirkungsvolumens (s) vom osmotischen Druck (p) bei Kautschuk-Kohlenwasserstoffen in den Messungen von W. A. Caspari

Tabelle 3

Osmotische Messungen von W. A. Caspari an Kautschuk-Kohlenwasserstoffen bei 25° C in Benzol

c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s	DM	DP
		Fresh Caoutchouc			
10,1	3,6	0,36	0,047	131 000	
14,8	6,6	0,45	0,039	130 000	
21,0	11,7	0,56	0,031	127 000	
29,2	21,4	0,73	0,025	129 000	
35,9	30,7	0,85	0,021	122 000	
52,6	59,2	1,12	0,016	126 000	
				128 000	1900
		Partly deviscified Caoutchouc			
10,4	3,6	0,36	0,017	85 000	
21,7	8,8	0,41	0,014	85 000	
27,0	11,6	0,43	0,012	85 000	
33,7	15,8	0,47	0,012	87 000	
44,5	23,5	0,53	0,010	83 000	
				85 000	1250
		Highly deviscified Caoutchouc			
20,6	6,0	0,29	0,0084	102 000	
41,1	14,1	0,34	0,0072	102 000	
68,9	28,2	0,41	0,0060	102 000	
99,5	48,4	0,49	0,0050	100 000	
				102 000	1500

Meyer und Mark[1]), ebenso Kröpelin und Brumshagen[2]) benutzten zur Berechnung der Molekulargewichte die van der Waalssche Gleichung der realen Gase und nahmen dabei an, daß die van der Waalssche Konstante b das solvatisierte Eigenvolumen von 1 g osmotisch wirksamer Substanz ist. Die Übereinstimmung der nach dieser Gleichung berechneten Molekulargewichte mit den nach dem ersten Verfahren ermittelten ist nicht sehr gut. Daß dieses Verfahren nicht brauchbar ist, geht schon daraus hervor, daß die Molekulargewichte ein und desselben Crèpe-Kautschuks in Benzol und Chlorbenzol verschieden sind (vgl. Produkt 3 und 4 der Tab. 4). Dagegen errechnen sich aus den s-Werten annähernd gleiche Molekulargewichte.

Tabelle 4

Durchschnittspolymerisationsgrade von Kautschuk-Kohlenwasserstoffen (Meyer u. Mark, Kröpelin u. Brumshagen, Caspari) nach limes- und s-Werten

Nr.	Produkt	Autor	Lösungen	$\lim_{c \to 0} \frac{p}{c}$	DP aus $\lim_{c \to 0} \frac{p}{c}$	DP aus s-Werten	DP ber. von den Autoren
1	Crepe-Kautschuk mit Alkali behandelt	Meyer u. Mark	Benzol	0,11	3100	3400	2200
2	desgl.	desgl.	Chlorbenzol	0,10	3400	3700	2400
3	Crepe-Kautschuk unbehandelt	„	Benzol	0,05	—	6300	ca. 5300
4	desgl.	„	Chlorbenzol	0,05	—	6200	ca. 2900
5	Ätherlösl. Kautsch. gemessen bei 11°	Kröpelin u. Brumshagen	Benzol	0,07	4900	4400	3300
6	Ätherlösl. Kautsch. gemessen bei 40°	desgl.	„	0,06	6300	5500	2800
7	Fresh Caoutchouc	Caspari	„	0,17	2100	1900	—
8	Partly deviscified Caoutchouc	„	„	0,30	1200	1250	—
9	Highly deviscified Caoutchouc	„	„	0,24	1500	1500	—
10	Fresh Caoutchouc	„	Benzin	0,23	1550	1650	—
11	Partly deviscified Caoutchouc	„	„	0,12	3000	2900	—
12	Highly deviscified Guttapercha	„	Benzol	0,63	550	—	—

[1]) K. H. Meyer u. H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1945 (1928).
[2]) H. Kröpelin u. W. Brumshagen, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2441 (1928); H. Kröpelin, Kolloid-Z. **47**, 294 (1929).

Eine Reihe von weiteren Molekulargewichtsbestimmungen sind mit der Ultrazentrifuge ausgeführt worden. Die dort erhaltenen Werte stimmen in der Größenordnung mit den nach der osmotischen Methode ermittelten überein[1]).

Tabelle 5

Molekulargewichtsbestimmungen von Kautschuk mit der Ultrazentrifuge

Produkt	Autor	Lösungsmittel	DM	DP
Ätherlöslicher Kautschuk A	Kraemer u. Lansing	Äther	400 000	5900
Ätherlöslicher Kautschuk B	desgl.	„	435 000	6400
Abgebauter Kautschuk	Kraemer u. Nichols	„	69 000	1000
		Chloroform	63 000	950

3. Bestimmung der $K_{äqu}$-Konstanten von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen

Bevor die Beziehungen zwischen den η_{sp}/c-Werten und der Kettenlänge von eukolloiden Polyprenen und Polypranen untersucht wurden, führte man früher zuerst Viscositätsmessungen an Lösungen von einheitlichen, niedermolekularen und homöopolaren Kohlenwasserstoffen in homöopolaren Lösungsmitteln aus[2]), und zwar von einheitlichen Polyprenen[3]) mit bekannter Kettengliederzahl. Bei diesen Produkten wurde die $K_{äqu}$-Konstante nach der Formel (1c) S. 26 zu $1{,}0.10^{-4}$ berechnet (vgl. Tab. 6). Bei Paraffinen und Paraffinderivaten beträgt diese Konstante $0{,}95.10^{-4}$ [4]), die auch bei dem Squalen und Hydrosqualen gefunden wurde. Dieser Wert wird im folgenden der Berechnung der Kettengliederzahl von Kautschuk-Kohlenwasserstoffen zugrunde gelegt.

---

[1]) E. O. Krämer u. H. D. Lansing, Chemistry and Technology of Rubber, Carol C. Davis and John T. Blake, New York 1937, S. 231; The Svedberg u. K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, Verlag Steinkopff, Leipzig 1940, S. 386.

[2]) Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie", Verlag Vieweg Braunschweig 1940, S. 54 und 55.

[3]) H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta 15, 222 (1932); derselbe u. H. P. Mojen, Kautschuk 12, 121 (1936).

[4]) H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 707 (1935).

Tabelle 6[1])

Bestimmung der $K_{\text{äqu}}$-Konstanten von niedermolekularen methylierten Kohlenwasserstoffen

Produkt	M	Kettengliederzahl	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$
2,6,11,15-Tetramethylhexadecan	282	16	0,00160	1,0
Squalen	410	24	0,00226	0,94
Hydrosqualen	422	24	0,00221	0,92
Dibixan	647	38	0,00396	1,04
Tetrabixan	970	56	0,00566	1,01

Um die K_m- bzw. die $K_{\text{äqu}}$-Konstanten von Polypranen und Polyprenen zu bestimmen, wurde früher an hemikolloiden Vertretern das Molekulargewicht aus kryoskopischen Messungen in Benzol ermittelt und aus Viscositätsmessungen die K_m- bzw. $K_{\text{äqu}}$-Konstante berechnet[2]). Diese ist bei Polypranen und Polyprenen annähernd die gleiche[3]) (vgl. Tab. 7).

Berechnet man aus den η_{sp}/c-Werten in Spalte 5 der Tab. 7 mit der $K_{\text{äqu}}$-Konstanten $0{,}95.10^{-4}$ die Kettengliederzahl und daraus den Durchschnittspolymerisationsgrad der hemikolloiden Produkte, so wird dieser, wie ein Vergleich von Spalte 8 und 3 der Tab. 7 zeigt, um etwa 25% zu gering gefunden.

Die in Tab. 7 angeführten hemikolloiden Polyprene wurden durch thermischen Abbau von Kautschuk und Guttapercha,

[1]) H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta **15**, 222 (1932); derselbe u. H. P. Mojen, Kautschuk **12**, 121 (1936).

[2]) H. Staudinger, E. Geiger, E. Huber, W. Schaal und D. Schwalbach, Helv. chim. Acta **13**, 1334 (1930); derselbe u. E. Nodzu, Helv. chim. Acta **13**, 1350 (1930); derselbe, H. F. Bondy u. E. O. Leupold, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose", Verlag Springer Berlin 1932, S. 396 und 407; derselbe u. H. F. Bondy, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 734 (1930).

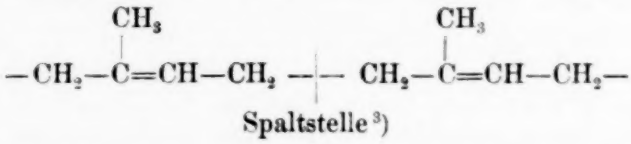
[3]) Gegen die Auswertung der Gefrierpunktsdepressionen kann das Bedenken erhoben werden, daß diese zu unrichtigen Resultaten für die Molekulargewichte führen kann; denn anormale Gefrierpunktsdepressionen sind bei einer Reihe von hochpolymeren Produkten in letzter Zeit mehrfach beobachtet worden. Vgl. H. Staudinger u. E. Dreher, Liebigs Ann. Chem. **517**, 73 (1935); derselbe, W. Kern u. I. Jimenez Herrera, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2346 (1935).

Tabelle 7

Bestimmung der K_m- und $K_{äqu}$-Konstanten von hemikolloiden Polyprenen und Polypranen durch Viscositäts- und kryoskopische Messungen in Benzol

1	2	3	4	5	6	7	8
Produkt	DM	DP	Kettengliederzahl	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$	$K_{äqu} \cdot 10^4$	DP ber. mit $K_{äqu} = 0{,}95 \cdot 10^{-4}$
Kautschuk in Tetralin abgebaut	3400	50	200	0,0154	3,1	0,77	40
Kautschuk in Xylol abgebaut	4250	60	250	0,0168	2,7	0,67	45
Guttapercha in Xylol abgebaut	2700	40	160	0,0117	3,0	0,73	30
Guttapercha in Tetralin abgebaut	6400	95	380	0,0299	3,0	0,80	80
Balata in Xylol abgebaut	7500	110	440	0,0368 [1]	3,3	0,84	95
Hydroguttapercha	5360	80	310	0,0234	3,0	0,76	60
Hydrokautschuk III	4550	65	260	0,0172	2,6	0,66	45
Hydrokautschuk II	2700	40	150	0,0131	3,4	0,87	35
Hydrokautschuk I	1600	23	90	0,0069	3,0	0,76	18

und zwar durch Erhitzen in Lösungsmitteln unter Luftausschluß hergestellt. Dabei ging man früher von der Annahme aus, daß die Ausgangskohlenwasserstoffe lange unverzweigte Fadenmoleküle enthielten. Bei diesen sollte der thermische Abbau bzw. die Verkrackung dieser Fadenmoleküle lediglich an den infolge der Allylgruppierungen empfindlichen Kohlenstoffatomen entsprechend folgendem Schema erfolgen [2]):



Nach den folgenden Untersuchungen ist es wahrscheinlich, daß die Makromoleküle des Kautschuks nicht unverzweigte Fadenmoleküle sind, sondern daß sie Verzweigungen enthalten.

[1]) In Tetralin gemessen.

[2]) H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. 468, 1 (1929); H. Staudinger u. A. Rheiner, Helv. chim. Acta 7, 23 (1924).

[3]) Die Absättigung der Endvalenzen ist dabei noch unbekannt.

Aus diesen können beim Verkracken im wesentlichen kürzere unverzweigte Bruchstücke herausgesprengt werden; deshalb sind die K_m-Werte dieser hemikolloiden Produkte wesentlich höher ($K_m = 3{,}0.10^{-4}$) als die des Kautschuks und der Guttapercha, deren K_m-Werte zwischen 0,8 und 1,7 liegen (vgl. Tab. 37). Daß der $K_{äqu}$-Wert der hemikolloiden Polyprene und Polyprane aber 25% unter dem bei niedermolekularen einheitlichen Polyprenen und Polypranen erhaltenen $K_{äqu}$-Wert $1{,}0.10^{-4}$ liegt, kann damit zusammenhängen, daß diese abgebauten Produkte nicht nur einfache Fadenmoleküle sondern auch noch Bruchstücke mit Verzweigungsstellen enthalten. Weiter ist es nicht ausgeschlossen, daß beim thermischen Abbau noch sekundäre Cyclisierungen erfolgen. Nach der Titration mit Brom und Jod enthalten hauptsächlich diejenigen Polyprene, die bei höherer Temperatur in Tetralinlösung hergestellt sind, nicht die berechnete Zahl der Doppelbindungen, sondern ein geringer Teil derselben ist durch Cyclisierung verloren gegangen[1]).

4. Berechnung von K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werten auf Grund von früheren Messungen

In der Arbeit von W. A. Caspari[2]) werden die polymerhomologen Kautschuke nicht nur durch osmotische Messungen, sondern auch durch viscosimetrische charakterisiert. Diese Viscositätsmessungen sind allerdings nicht im Gebiet der Sollösungen ausgeführt, so daß man nicht ohne weiteres die zur Berechnung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Konstanten nötigen η_{sp}/c-Werte daraus berechnen kann, sondern es liegen nur solche im Gebiet der Gellösungen in verschiedenen Konzentrationen vor. Zwischen den η_{sp}/c_{gm}-Werten bei höherer Konzentration und den $\lim_{c_{gm} \to 0} \eta_{sp}/c_{gm}$-Werten besteht folgende Beziehung[3]):

$$(3) \qquad \log \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} = \lim_{c_{gm} \to 0} \left[\log \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \right] + c_{gm} \cdot K_{St} .$$

Die Brauchbarkeit dieser Formel ist durch Viscositätsmessungen

[1]) H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. **468**, 41 (1929).
[2]) W. A. Caspari, J. chem. Soc. London **105**, 2139 (1914).
[3]) H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A **171**, 129 (1934).

an Polystyrol-[1]), Nitrocellulose[2]) und Kautschuklösungen[3]) nachgewiesen worden.

Durch entsprechende Umrechnung der Casparischen Viscositätsmessungen erhält man folgende η_{sp}/c_{gm}-Werte für die verschiedenen Konzentrationen[4]) in c_{gm} (vgl. Tab. 8).

Tabelle 8

Viscositätsmessungen an Kautschuk-Kohlenwasserstoffen von A. Caspari

1	2	3	4	5
$c_{g/Liter}$	c_{gm}	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	$\lim_{c_{gm}\to 0} \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$ aus $\lim_{c_{gm}\to 0} \left(\log \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}\right)$
		Fresh Caoutchouc, Benzene		
10,1	0,149	22	141	
14,8	0,218	58	261	38
21,0	0,310	188	604	
		Partly deviscified Caoutchouc, Benzene		
10,4	0,153	5,06	26,6	
21,7	0,319	12,5	36,0	
27,0	0,397	16,7	39,5	20
33,7	0,495	23,7	45,9	
44,5	0,655	45,3	67,7	
		Highly deviscified Caoutchouc, Benzene		
20,6	0,303	2,06	3,50	
41,1	0,604	4,00	4,96	
68,9	1,010	8,8	7,7	2,3
99,5	0,460	16,9	10,9	
		Fresh Caoutchouc, Light Petroleum		
5,0	0,073	6,4	74	
9,9	0,145	17,8	116	
17,9	0,264	60,0	223	26
26,7	0,394	710,0	1800	
		Partly deviscified Caoutchouc, Light Petroleum		
9,1	0,134	3,75	20,5	
17,6	0,259	8,6	29,0	14
36,3	0,533	35,0	64,0	
		Highly deviscified Guttapercha, Benzene		
12,6	0,185	2,10	5,93	
20,4	0,300	2,64	5,47	
30,4	0,447	4,77	8,45	3,8
60,3	0,887	15,9	16,8	

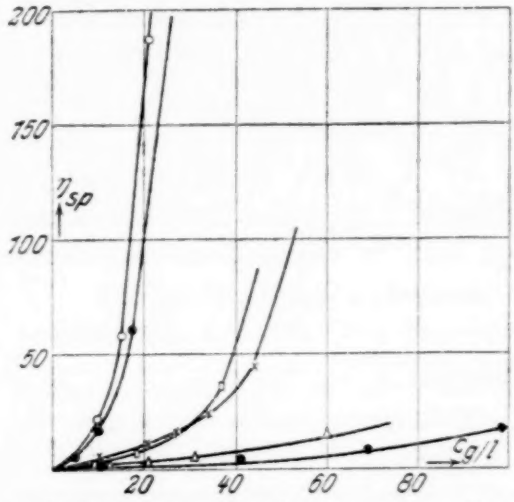
[1]) Vgl. Anmerkung 3 S. 35.

[2]) H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1993 (1937).

[3]) H. Staudinger u. H. P. Mojen, Kautschuk **13**, 17 (1937).

[4]) Man beachte, daß in Formel (3) die Konzentration in Grundmolen $c_{gm/Liter}$ und nicht in $c_{g/Liter}$ ausgedrückt wird.

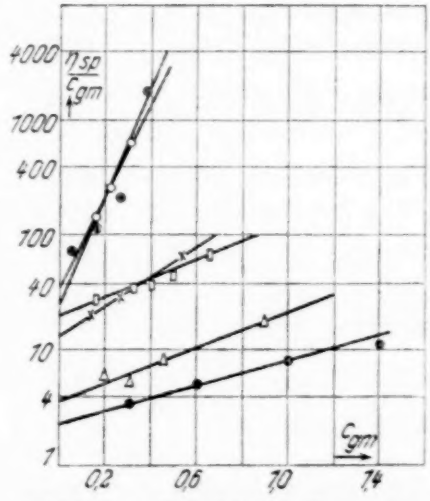
Aus der graphischen Darstellung (Abb. 2) läßt sich erkennen, daß mit steigendem Molekulargewicht die spezifische Viscosität mit steigender Konzentration immer stärker anwächst, je höher



○ Fresh Caoutchouc, Benzene
□ Partly deviscified Caoutchouc, Benzene
• Highly deviscified Caoutchouc
⊙ Fresh Caoutchouc, Light Petreuleum
× Partly deviscifid Caoutchouc, Light Petroleum
△ Guttapercha, Benzene

Abb. 2. Abhängigkeit der spezifischen Viscosität (η_{sp}) von der Konzentration in den Viscositätsmessungen von W. A. Caspari

das Molekulargewicht des betreffenden Produktes ist, da diese Kautschuklösungen sich wie die aller makromolekularen Verbindungen mit Fadenmolekülen verhalten.



○ Fresh Caoutchouc, Benzene
□ Partly deviscified Caoutchouc, Benzene
● Highly deviscified Caoutchouc, Benzene
⊙ Fresh Caoutchouc, Light Petroleum
× Partly deviscified Caoutchouc, Light Petroleum
△ Guttapercha, Benzene

Abb. 3. Graphische Bestimmung der $\lim_{c_{gm} \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$-Werte aus den Viscositätsmessungen von W. A. Caspari

Trägt man die c_{gm}-Werte gegen die $\log \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$-Werte graphisch auf, so ergeben sich, wie die Abb. 3 zeigt, annähernd Geraden, aus denen man die $\lim_{c_{gm} \to 0} \left[\log \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}\right]$-Werte ablesen kann.

Die aus den $\lim_{c_{gm} \to 0} \left[\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}\right]$-Werten berechneten $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$-Werte sind in Spalte 5 der Tab. 8 eingetragen. Berechnet man aus diesen und den durch osmotische Messungen ermittelten Durchschnittspolymerisationsgraden die K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte, so erhält man die in Spalte 5 und 6 der Tab. 9 angegebenen Zahlen. Danach schwanken diese Werte außerordentlich stark; nur bei einem Rohkautschuk wurde ein K_m-Wert gefunden, der ungefähr mit dem bei hemikolloiden Polyprenen und Polypranen erhaltenen übereinstimmt (vgl. Tab. 7), während bei abgebauten Kautschuken die K_m-Werte wesentlich niedriger sind.

Tabelle 9

Berechnung der K_m- und $K_{äqu}$-Konstanten aus den Messungen von W. A. Caspari

	1	2	3	4	5	6
Nr.	Produkt	DP	Kettengliederzahl	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$	$K_{äqu} \cdot 10^4$
1	Fresh Caoutchouc, Benzene	1900	7600	0,56	3,0	0,74
2	Partly deviscified Caoutchouc, Benzene	1250	5000	0,29	2,3	0,58
3	Highly deviscified Caoutchouc, Benzene	1500	6000	0,034	0,23	0,057
4	Fresh Caoutchouc, Light Petroleum	1650	6600	0,38	2,3	0,57
5	Partly deviscified Caoutchouc, Light Petroleum	2900	11600	0,206	0,7	0,18
6	Guttapercha, Benzene	550	2200	0,056	1,0	0,25

Da der Rohkautschuk annähernd den richtigen Wert ergab, wurde in einer Reihe von früheren Arbeiten eine K_m-Konstante von $3 \cdot 10^{-4}$ zur Berechnung des Molekulargewichtes von Kautschuk und Balata aus Viscositätsmessungen benutzt. Auffallend ist, daß ein abgebauter Kautschuk (5) ein höheres Molekulargewicht als der Rohkautschuk (1) besitzt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei Licht- und Lufteinwirkung nicht immer ein autoxydativer Abbau des Kautschuks eintritt, sondern daß

auch eine Verknüpfung der Fadenmoleküle[1]) durch Sauerstoffbrücken erfolgen kann. Dadurch entstehen verzweigte Moleküle sehr unregelmäßiger Gestalt; dafür sprechen auch die geringen K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte der Produkte 3 und 5.

Es wurden früher[2]) die K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte von Balata und Hydrokautschuk ermittelt und dabei für Balata ungefähr der gleiche Wert gefunden wie für hemikolloide Polyprene und Polyprane (vgl. Tab. 10 mit Tab. 7). Der $K_{äqu}$-Wert eines Hydrokautschuks war dagegen wesentlich niedriger als der von hemikolloiden Kautschuken.

Tabelle 10

Berechnung der K_m- und $K_{äqu}$-Konstanten aus den Messungen von G. V. Schulz

Produkt	DP	Kettengliederzahl	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$	$K_{äqu} \cdot 10^4$
Balata in Toluol	650	2600	0,180	2,8	0,70
Hydrokautschuk in Toluol	1050	4200	0,181	1,7	0,43

Kraemer und Lansing[3]) haben bei 2 Kautschuksorten das Molekulargewicht mit der Ultrazentrifuge ermittelt und diese weiter durch Viscositätsmessungen in ätherischer Lösung charakterisiert. Aus letzteren wurden die η_{sp}/c-Werte berechnet[4]). Die aus diesen Messungen ermittelten $K_{äqu}$-Werte sind ungefähr 10-fach geringer als die bei hemikolloiden Produkten erhaltenen[5]).

[1]) Vgl. H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose", Verlag Springer, Berlin 1932, S. 442.

[2]) H. Staudinger u. G. F. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

[3]) E. O. Kraemer u. W. D. Lansing, Chemistry and Technology of Rubber, C. Davis and J. T. Blake, New York 1937, S. 231.

[4]) Die $[\eta]$-Werte der amerikanischen Autoren betragen das 10-fache unserer η_{sp}/c-Werte. Die Größe $[\eta]$ bezeichnen sie als „intrinsic viscosity". Sie geben die Konzentration in Gramm pro 100 ccm Lösung an.

[5]) Die Viscosität von Kautschuk in Äther ist kleiner als die von Kautschuk in Benzol, da Äther ein schlechteres Lösungsmittel für Kautschuk ist als Benzol. Wie in einer früheren Arbeit nachgewiesen, liefern schlechtere Lösungsmittel weniger viscose Lösungen; vgl. H. Staudinger und W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A 171, 129 (1934). Die sehr kleinen K_m-Werte von Kraemer und Lansing finden aber dadurch keine vollständige Erklärung.

Tabelle 11

Berech. der K_m- u. $K_{äqu}$-Werte a. d. Messung. von Kraemer u. Lansing

Produkt	DP	Kettengliederzahl	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$	$K_{äqu} \cdot 10^4$
Ätherlöslicher Kautschuk A	5900	23 600	0,183	0,31	0,08
Ätherlöslicher Kautschuk B	6400	25 600	0,202	0,32	0,08

Alle bisherigen Versuche bringen also keine Klärung über die Größe der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Konstanten von Kautschuk-Kohlenwasserstoffen, und weiter auch keine Entscheidung, ob für die Lösungen dieser Kohlenwasserstoffe das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle gilt. Deshalb ist bisher auch kein Urteil über die Frage möglich, ob die Makromoleküle dieser Kohlenwasserstoffe langgestreckte, unverzweigte Fadenmoleküle in Lösung sind. Aus diesem Grunde wurden in der nachstehenden Arbeit die K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte von einer Reihe von Kautschuk-Kohlenwasserstoffen neu bestimmt.

Diese Untersuchung begegnet folgenden Schwierigkeiten. Die rohen Polyprene (Kautschuk, Guttapercha und Balata) sind im festen Zustand und in Lösung infolge eines Gehaltes von Antioxydantien relativ wenig sauerstoffempfindlich[1]). Nach Entfernung derselben sind diese Kohlenwasserstoffe außerordentlich unbeständig, so daß mit ihnen nur schwer zu arbeiten ist. Man kann darum die Frage aufwerfen, ob es nicht zweckmäßig wäre, die Rohprodukte ohne vorhergehende Reinigung zu untersuchen. Da man jedoch nicht weiß, welchen Einfluß die Antioxydantien auf die Viscosität der Lösungen, bzw. auf die osmotischen Messungen ausüben, so benutzten wir in der folgenden Arbeit nur sorgfältig gereinigte Produkte; dadurch wurden aber die Untersuchungen sehr erschwert.

5. Bestimmungen der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte von Balata und Guttapercha

a) Darstellung des Ausgangsmaterials

Zur Bestimmung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte benutzten wir Guttapercha und Balata, weil diese Kohlenwasserstoffe nach

[1]) C. H. Dufraisse, Rev. gén. Caoutchouc 8, Nr. 71, S. 9 (1931); C. 1931, II 3278.

Röntgenuntersuchungen gut krystallisieren[1]), und zwar sind beide identisch[2]). Wie bei allen Stoffen, die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind, machen wir die Annahme, daß sich ihre Gestalt beim Lösen nicht grundsätzlich ändert. Wir gingen also von der Ansicht aus, daß Makromoleküle dieser Kohlenwasserstoffe in Lösung als langgestreckte, unverzweigte Fadenmoleküle vorliegen.

Guttapercha und Balata stellten wir aus Latex[3]) her; wir hatten diese Kohlenwasserstoffe daher in einer Form vorliegen, die hoffen ließ, daß durch Autoxydation keine sekundären Verzweigungen in den Makromolekülen erfolgt seien[4]), wie dies bei den Handelsprodukten der Fall sein kann. Zur Gewinnung der Kohlenwasserstoffe aus Latex wurden diese mit einem Gemisch von Aceton und Methanol ausgefällt[5]). Das Rohprodukt wurde mit Aceton 12 Stunden zur Entfernung von Harzen extrahiert, dann wurden aus dem Rückstand durch Lösen in Tetrachlorkohlenstoff bei 40° etwa 1%-ige Lösungen hergestellt. Diese hochviscosen Lösungen sind trüb. Die Trübung läßt sich durch Zentrifugieren unter Zusatz von etwas Tierkohle entfernen. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis nach dem Filtrieren durch ein Soxhletfilter vollkommen klare Lösungen erhalten wurden. Aus diesen wurden die Kohlenwasserstoffe durch Zusatz der doppelten Menge eines Gemisches von einem Teil Methanol und zwei Teilen Aceton bei Zimmertemperatur ausgefällt; man erhält dieselben in faseriger Form, wenn man die Lösung unter Rühren in die Aceton–Methanolmischung einfließen läßt. Diese weißen, faserigen Produkte wurden nach dem Abfiltrieren mit Aceton nachgewaschen und im Hoch-

[1]) G. L. Clark, Ind. Engng. Chem. 18, 1131 (1926).

[2]) G. V. Susich u. H. Hopff, Kautschuk 6, 234 (1930).

[3]) Größere Mengen von Guttaperchalatex verdanken wir dem Entgegenkommen von Herrn Dr. van Harpen, Medan/Sumatra, solche von Balatalatex der Direktion der Norddeutschen Kabelwerke, Nordenham, die den Latex für diese Arbeiten aus dem Urwald zapfen ließen. Für diese Unterstützung sprechen wir unseren wärmsten Dank aus.

[4]) Bei der Autoxydation des Kautschuks treten Verzweigungen auf. Vgl. S. 49.

[5]) H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. 468, 1 (1929); E. J. Fischer, „Guttapercha und Balata", Allgem. Industrieverlag Berlin 1933, S. 84.

vakuum getrocknet. Die beschriebene Reinigung der Kohlenwasserstoffe muß unter Ausschluß von Luft durchgeführt werden, und zwar wird in sorgfältig gereinigtem Stickstoff, bzw. luftfreiem Kohlendioxyd gearbeitet. Weiter wurden entweder Gefäße aus braunem Glas verwandt oder die hellen Gefäße mit einem roten Lampenlack überzogen, um das Licht auszuschließen. Nur auf diese Weise kann eine Veränderung der sehr empfindlichen Polyprene durch Autoxydation oder Lichteinwirkung vermieden werden. Nach folgenden Analysen sind die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe rein[1]. Sie enthalten weniger als 0,03 % Stickstoff.

Tabelle 12

Analysen von verschiedenen Guttapercha- und Balata-Kohlenwasserstoffen[2]

Produkt	DP	% C	% H	% N	% Asche
Guttapercha I	1900	88,45	11,64	< 0,03	aschefrei
Guttapercha II	1550	88,20	11,77	< 0,03	„
Balata I	1300	88,15	11,78	< 0,03	„
Ber. für $(C_5H_8)_x$:		% C: 88,16		% H: 11,84	

b) Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen von Balata und Guttapercha

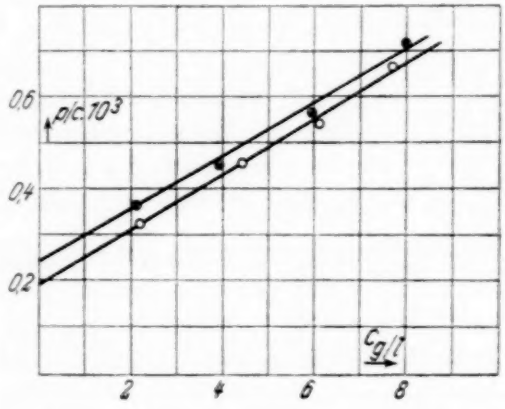
Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden in dem von G. V. Schulz beschriebenen Osmometer[3] in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol vorgenommen. Bei der Empfindlichkeit dieser Lösungen müssen die Messungen unter Luft- und Lichtausschluß durchgeführt werden. Wir stellten dabei fest, daß bei Verwendung von verchromten Messingosmometern ein Abbau der Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich in Tetrachlorkohlenstofflösung, erfolgt. Derselbe ist daran erkenntlich, daß der osmotische Druck nicht konstant ist, sondern ständig ansteigt und die Viscosität der Lösung absinkt. Für unsere Zwecke brauchbar

[1] Guttapercha und Balata lassen sich viel leichter rein herstellen als Kautschuk.

[2] Sämtliche in dieser Arbeit angeführten Elementaranalysen wurden im mikrochemischen Laboratorium der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie von Herrn Dr. S. Kautz ausgeführt.

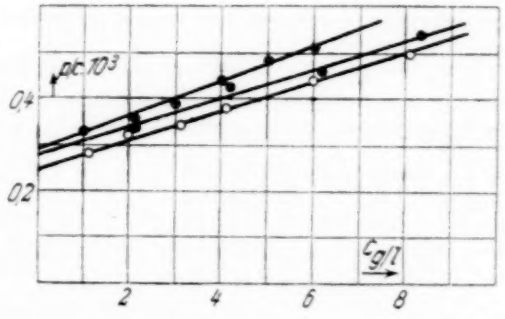
[3] G. V. Schulz, Z. physik Chem. Abt. A 176, 317 (1936).

erwiesen sich dagegen Osmometer aus V 4 A-Stahl[1]). Um zu untersuchen, ob die gelösten Kohlenwasserstoffe sich während der Messung nicht verändert haben, bestimmten wir die spezifische Viscosität der Lösungen vor und nach der Messung; wir benutzten zur Auswertung nur solche osmotische Messungen, bei denen die spezifische Viscosität der Lösung nach Beendung der Versuche höchstens 5% geringer war als der ursprüngliche Wert. Die osmotischen Messungen in Tetrachlorkohlenstoff sind ungenauer als in Toluol, da im letzteren Lösungs-



○ Guttapercha I
⊙ Guttapercha II

Abb. 4. $(p/c)\,c$-Kurven von Guttapercha in Tetrachlorkohlenstoff bei 27° C



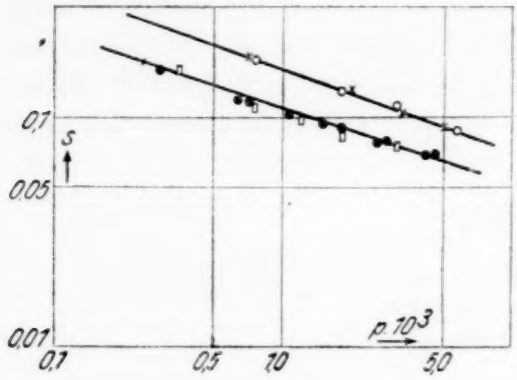
○ Guttapercha II
⊙ Balata I
• Balata II

Abb. 5. $(p/c)\,c$-Kurven von Guttapercha und Balata in Toluol bei 27° C

mittel auch unter Verwendung von V 4 A-Stahl-Osmometern eine geringe Veränderung der Kohlenwasserstoffe eintritt. Um aus den osmotischen Drucken bei verschiedenen Konzentrationen das Molekulargewicht zu berechnen, wurden durch graphische Extrapolation die $\lim_{c \to 0} p/c$-Werte ermittelt.

[1]) Diesen Stahl stellte uns in entgegenkommender Weise die Direktion der Firma Krupp A.-G., Essen, zur Verfügung, wofür wir ihr unseren besten Dank aussprechen. Über die Verwendung von V 4 A-Stahl-osmometern zu osmotischen Messungen, vgl. H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1577 (1937).

Weiter wurden die Molekulargewichte nach der oben erwähnten Formel (2a) von G. V. Schulz ermittelt. Die Beziehung zwischen dem spezifischen Wirkungsvolumen (s) und dem osmotischen Druck (p) zeigt folgende graphische Darstellung (Abb. 6).



× Guttapercha I in CCl_4
○ Guttapercha II in CCl_4
• Guttapercha II in Toluol
□ Balata I in Toluol
⊙ Balata II in Toluol

Abb. 6. Abhängigkeit des spezifischen Wirkungsvolumens (s) vom osmotischen Druck (p) bei Guttapercha und Balata

Nach diesem Verfahren erhalten wir, wie Tab. 13 zeigt, folgende Molekulargewichte.

Tabelle 13

Osmotische Messungen an Guttapercha- und Balata-Kohlenwasserstoffen bei 27° C in Toluol

c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s	DM	DP
		Guttapercha I in Tetrachlorkohlenstoff			
2,19	0,71	0,32	0,18	125 000	
4,43	1,98	0,45	0,13	129 000	
6,07	3,28	0,54	0,105	126 000	
7,74	5,06	0,66	0,091	128 000	
				Mw. 127 000	1900
		Guttapercha II in Tetrachlorkohlenstoff			
2,04	0,73	0,36	0,18	109 000	
3,96	1,80	0,45	0,13	111 000	
5,96	3,33	0,56	0,105	115 000	
8,00	5,68	0,71	0,087	115 000	
				Mw. 112 000	1650
		Guttapercha II in Toluol			
1,03	0,29	0,28	0,160	104 000	
2,02	0,64	0,32	0,124	104 000	
3,07	1,05	0,34	0,105	105 000	
4,04	1,54	0,38	0,096	106 000	
6,00	2,63	0,44	0,078	106 000	
8,07	4,20	0,52	0,069	104 000	
				Mw. 105 000	1550

Tabelle 13 (Fortsetzung)

c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s	DM	DP
			Balata I in Toluol		
1,04	0,35	0,33	0,155	88 000	
2,05	0,75	0,36	0,113	88 000	
3,01	1,19	0,39	0,098	88 000	
4,01	1,78	0,44	0,092	88 000	
5,01	2,42	0,48	0,083	87 000	
6,01	3,07	0,51	0,075	87 000	
				Mw. 88 000	1300
			Balata II in Toluol		
2,17	0,72	0,33	0,120	97 000	
4,10	1,78	0,43	0,090	90 000	
6,03	2,79	0,46	0,078	101 000	
8,30	4,51	0,54	0,068	104 000	
				Mw. 99 000	1450

Die nach der limes-Methode ermittelten Molekulargewichte stimmen mit den aus den s-Werten berechneten ungefähr überein, wie Tab. 14 zeigt. Diese Zusammenstellung zeigt, wie weit die nach der limes-Methode erhaltenen Molekulargewichte verändert werden mußten, damit die s-Werte auf eine Gerade fallen.

Tabelle 14

Durchschnittspolymerisationsgrade von Guttapercha und Balata-Kohlenwasserstoffen nach der limes-Methode und nach s-Werten

Produkt	Lösungsmittel	$\lim_{c \to 0} p/c$	DP aus $\lim_{c \to 0} p/c$	DP aus s-Werten
Guttapercha I . .	Tetrachlorkohlenstoff	0,19	1900	1900
Guttapercha II . .	desgl.	0,24	1500	1650
Guttapercha II . .	Toluol	0,24	1500	1550
Balata I	„	0,29	1200	1300
Balata II	„	0,28	1300	1450

c) Bestimmung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte

Die Viscositätsmessungen wurden bei 20° C unter peinlichem Ausschluß von Luft und Licht im Gebiet der Sollösungen vorgenommen, deren spezifische Viscosität unter 0,20 beträgt. Zum Ausschluß von Licht wurden sämtliche Gefäße, Viscosimeter und Kölbchen aus dunkelbraunem Glas hergestellt. Benutzt wurde ein Überlaufviscosimeter, in dem sich bequem

unter peinlichem Luftausschluß arbeiten läßt. Wir überzeugten uns, daß die spezifische Viscosität von Lösungen in diesen Apparaturen auch bei tagelangem Stehen konstant blieb. Weiter führten wir von jedem Präparat mehrere Viscositätsmessungen aus. Bei richtigem Arbeiten differieren die η_{sp}/c-Werte um höchstens 5% untereinander. Um die Genauigkeit bei diesen schwierigen Messungen zu belegen, werden im folgenden in der Regel die Resultate von zwei Messungen angegeben[1]). Die η_{sp}/c-Werte sind in Tetrachlorkohlenstoff etwas höher als in Toluol, weil das erstere Lösungsmittel die Kohlenwasserstoffe besser solvatisiert als das letztere[2]). Dies ist bei allen Kohlenwasserstoffen der Fall[3]). Das Verhältnis der η_{sp}/c-Werte in beiden Lösungsmitteln ist annähernd konstant.

Tabelle 15

Viscositätsmessungen in Toluol bzw. Tetrachlorkohlenstoff bei 20° C

Produkt	Lösungsmittel	c g/Liter	η_r	η_{sp}/c	$\frac{\eta_{sp}/c \text{ in Toluol}}{\eta_{sp}/c \text{ in Tetrachlorkohlenstoff}}$
Guttapercha I	Tetrachlorkohlenstoff	0,504	1,154	0,305	
		0,496	1,151	0,305	
Guttapercha II	Toluol	0,400	1,084	0,210	
		0,400	1,084	0,210	0,79
Guttapercha II	Tetrachlorkohlenstoff	0,508	1,133	0,262	
		0,552	1,147	0,267	
Balata I . . .	Toluol	0,407	1,067	0,165	
		0,424	1,070	0,165	0,85
Balata I . . .	Tetrachlorkohlenstoff	0,460	1,089	0,193	
		0,460	1,089	0,193	
Balata II. . .	Toluol	0,468	1,089	0,190	
		0,460	1,085	0,185	

Es wurden weiter Viscositätsmessungen bei 20° C und bei 60° C ausgeführt. Die Temperaturabhängigkeit[4]), nämlich das

[1]) Über die Schwierigkeiten dieser Viscositätsmessungen und über den leichten Abbau durch Spuren von Sauerstoff, der sich durch Viscositätsänderungen kund gibt, vgl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 730 (1930).

[2]) Vgl. Anmerkung 5 S. 39.

[3]) H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 718 (1935).

[4]) Vgl. H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose", Verlag Springer, Berlin 1932, S. 59.

Verhältnis der Viscosität von 60° C zu der von 20° C ist etwa 0,9, hat also etwa die gleiche Größe wie das von Lösungen niedermolekularer Kohlenwasserstoffe in Benzol[1]).

Tabelle 16

Temperaturabhängigkeit der η_{sp}/c-Werte bei 20° C und 60° C

Produkt	Lösungsmittel	η_{sp}/c 20° C	η_{sp}/c 60° C	$\frac{\eta_{sp}/c \text{ 60° C}}{\eta_{sp}/c \text{ 20° C}}$
Guttapercha II . .	Toluol	0,210	0,190	0,90
		0,210	0,190	0,90
Balata I	„	0,165	0,147	0,89
		0,165	0,146	0,89
Balata II	„	0,190	0,177	0,93
		0,185	0,176	0,95

Aus den Durchschnittspolymerisationsgraden, die sich aus den osmotischen Messungen ergeben (vgl. Tab. 13) und den Viscositätszahlen (vgl. Tab. 15) wurden die K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte ermittelt. Sie zeigen untereinander Schwankungen von 10% und sind ungefähr halb so groß wie die bei hemikolloiden Polyprenen und Polypranen und $^1/_3$ so groß wie die bei reinen niedermolekularen Kohlenwasserstoffen der Isoprenreihe errechneten Werte. Für Guttapercha und Balata kann man also aus Viscositätsmessungen mit der bei niedermolekularen Verbindungen gefundenen K_m-Konstanten das Durchschnittsmolekulargewicht nicht berechnen, worauf im Schlußabschnitt der Arbeit weiter eingegangen wird.

Tabelle 17

Bestimmung der K_m- und $K_{äqu}$-Konstanten von Guttapercha- und Balata-Kohlenwasserstoffen

1	2	3	4	5	6	7
Substanz	Lösungsmittel	η_{sp}/c 20° C	DP aus s-Werten	Kettengliederzahl n	$K_m \cdot 10^4$	$K_{äqu} \cdot 10^4$
Guttapercha I	Tetrachlorkohlenstoff	0,305	1900	7600	1,6	0,40
Guttapercha II	desgl.	0,265	1650	6600	1,6	0,40
Guttapercha II	Toluol	0,210	1550	6200	1,4	0,34
Balata I . . .	„	0,165	1300	5200	1,3	0,32
Balata II . . .	„	0,188	1450	5800	1,3	0,33

[1]) H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 707 (1935).

6. Bestimmung von K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werten von Kautschuk

a) Darstellung der Kautschuk-Kohlenwasserstoffe

Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, sind die K_m-Werte für Balata und Guttapercha wesentlich niedriger als die berechneten; sie sind auch niedriger als die bei hemikolloiden Produkten beobachteten und niedriger als die K_m-Werte des Rohkautschuks nach den Casparischen Messungen. Darum untersuchten wir weiter Kautschuk, um zu sehen, ob wir dort einen ähnlich hohen K_m-Wert erhalten würden, wie er sich aus den Casparischen Messungen errechnet.

Zur Herstellung von reinem Kautschuk benutzten wir das Reinigungsverfahren von R. Pummerer[1]). Zur Untersuchung verwandten wir nur relativ niederpolymere ätherlösliche Teile[2]); denn nach früheren Untersuchungen[3]) ist der in Äther unlös-

[1]) R. Pummerer u. H. Pahl, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2152 (1927).

[2]) R. Pummerer u. Mitarbeiter bezeichnen diese als „Äthersolkautschuk" und unterscheiden sie vom „Äthergelkautschuk". Dazu bemerken die Autoren folgendes: „Die Gelbildung betrachten wir als einen Ordnungsvorgang kolloidchemischer (oder sogar krystallographischer) Natur, der durch übermolekulare Kräfte zustande kommt und also dem Wesen nach wahrscheinlich als eine Assoziation, nicht als eine Polymerisation durch Hauptvalenzen anzusehen ist". Vgl. R. Pummerer, W. Gündel u. A. Andriessen, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1590 (1928). Wir dagegen wiesen nach, daß im Kautschuk ein Gemisch von Polymerhomologen vorliegt, und daß die ätherlöslichen Anteile einen geringeren Durchschnittspolymerisationsgrad als die ätherschwerlöslichen und nur benzollöslichen Anteile besitzen. (Vgl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. **488**, 153 (1931). Beim Übergang des löslichen Kautschuks in unlöslichen tritt eine Vernetzung der Fadenmoleküle durch Sauerstoff ein. Je höher das Molekulargewicht des Kautschuks ist, desto geringere Mengen Sauerstoff genügen, um diese Vernetzung hervorzurufen. Deshalb erfolgt diese beim benzollöslichen Anteil des Kautschuks viel leichter als bei dem niedermolekularen ätherlöslichen. In dieser Weise erfahren die Beobachtungen von R. Pummerer und Mitarbeiter eine Erklärung. Vgl. die analogen Verhältnisse bei den Mischpolymerisaten von Styrol und Divinylbenzol; je höher der Durchschnittspolymerisationsgrad des Polystyrols ist, desto geringere Mengen Divinylbenzol sind notwendig, um das lösliche, unbegrenzt quellbare Polystyrol in ein unlösliches, begrenzt quellbares Produkt überzuführen. Vgl. H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1618 (1935). Über die Zerlegung des Kautschuks in Polymerhomologe, vgl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. **488**, 153 (1931).

[3]) H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. **488**, 153 (1931).

liche und in Benzol lösliche Anteil des Gemisches von Polyprenen so hochmolekular, daß er sich nicht zu osmotischen Messungen eignet. Auch dieser Kautschuk ergab einen zu niedrigen K_m-Wert (vgl. Tab. 23). Es war daher nicht ausgeschlossen, daß bei der Reinigung des Kautschuks durch Spuren von Luftsauerstoff eine Verkettung von Fadenmolekülen erfolgt ist, die zu Produkten mit verzweigten Makromolekülen führte. Derartig gebaute Makromoleküle weisen natürlich einen zu kleinen K_m-Wert auf.

Um einen möglichst unveränderten Kautschuk herzustellen, vermieden wir die lange Reinigungsoperation und schüttelten eine etwa $^1/_2$ %-ige Lösung von Rohkautschuk mit Aluminiumoxyd, um die Proteine zu entfernen[1]), und zwar benutzten wir einen Rohkautschuk, der aus Latex hergestellt war[2]). Das Aluminiumoxyd wurde durch Zentrifugieren entfernt; dann wurde durch ein Baumwollfilter filtriert und schließlich der Kautschuk durch Zusatz von Aceton ausgefällt. Auch nach dem Umfällen ist dieses Produkt noch aschehaltig.

Da auch dieser Kautschuk einen zu niedrigen K_m-Wert liefert (vgl. Tab. 23), so stellten wir ätherlöslichen Kautschuk aus Latex her, ohne ihn weiter mit Chemikalien zu behandeln, um jede sekundäre Veränderung der Makromoküle zu vermeiden. Wir fällten Kautschuk aus Latex mit Aceton aus und extrahierten diesen Rohkautschuk mit Aceton und anschließend im gleichen Apparat mit Äther. Die in Äther leicht lösliche erste Fraktion wurde verworfen und nur eine zweite und dritte Fraktion zur Untersuchung verwandt. Aber auch dieser Kautschuk hatte trotz der vorsichtigen Reinigung nicht die erwarteten K_m-Werte; er hat weiter einen zu geringen Kohlenstoffgehalt.

Bei der Herstellung all dieser Kautschukpräparate verwandten wir dieselben Vorsichtsmaßregeln wie bei der Darstellung von Guttapercha und Balata. Wir arbeiteten unter Ausschluß von Licht in Gefäßen aus braunem Glas und unter völligem Ausschluß von Luft in Stickstoff- oder Kohlendioxyd-

[1]) A. Winterstein u. G. Stein, Z. physiol. Chem. **220**, 247 (1933).

[2]) Kautschuklatex wurde uns freundlicherweise von der Metallgesellschaft Frankfurt/Main zur Verfügung gestellt. Dafür danken wir Herrn Dr. Schweizer bestens.

atmosphäre. Die erhaltenen Kohlenwasserstoffe sind in allen Fällen stickstofffrei.

Tabelle 18

Analysen von Kautschuk-Kohlenwasserstoffen

Produkt	DP	% C	% H	% N	% Asche von der Analyse abgezogen
Mit Alkali nach Pummerer behandelter Kautschuk (ätherlöslich)	1600	88,39	11,64	< 0,05	0,15
Mit Aluminiumoxyd behandelter Kautschuk	5100	87,95	11,79	—	0,6 [1]
Ätherlöslicher Kautschuk:					
Leichter lösliche Fraktion	3600	87,37	11,66	—	0,19
Schwerer lösliche Fraktion	2700	87,50	11,72	—	0,19
Ber. für $(C_5H_8)_x$:		% C: 88,16		% H: 11,84	

Läßt man die gereinigten Kautschuke einige Zeit an Licht und Luft stehen, so werden sie unlöslich [2]). Es tritt also eine Verkettung der Fadenmoleküle zu dreidimensionalen Makromolekülen ein. Dadurch geht das lösliche, unbegrenzt quellbare Polypren in ein unlösliches, begrenzt quellbares Produkt über. Diese Verkettung erfolgt durch Spuren von Luftsauerstoff. Um diese Umwandlung der Kautschuke in unlösliche Produkte zu verhindern, wurden die Präparate in gelöstem Zustand aufbewahrt. Als Lösungsmittel wurde Toluol benützt, und der Gehalt der Lösungen wurde durch Eindampfen abgemessener Mengen bestimmt.

b) Osmotische Messungen an Kautschuk-Kohlenwasserstoffen

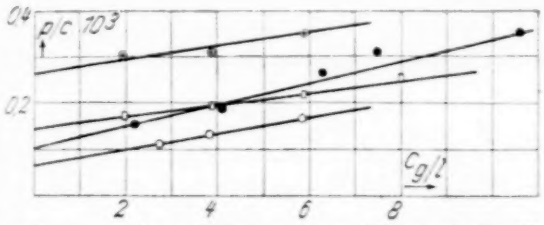
Osmotische Messungen an Lösungen von Kautschuk-Kohlenwasserstoffen wurden nur in Toluol ausgeführt, da Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff unbeständig sind. Zu den

[1]) Dieser hohe Aschegehalt rührt von kolloid gelöstem Aluminiumoxyd her.

[2]) Auffallend ist, daß die gereinigten Kautschuke außerordentlich leicht unlöslich werden, während bei Guttapercha im Verlaufe dieser Untersuchungen der Übergang in eine unlösliche Form nicht beobachtet wurde. Eine Erklärung für diese Unterschiede der beiden Polyprene läßt sich bis jetzt noch nicht geben.

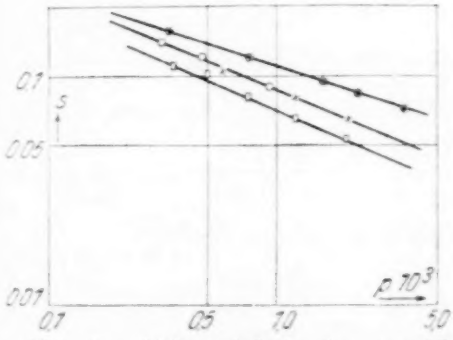
Messungen benutzten wir auch hier wieder Zellen aus V 4A-Stahl. Zur Berechnung der Molekulargewichte aus osmotischen Messungen wurde in der gleichen Weise wie bei den Molekulargewichtsbestimmungen der Guttapercha und Balata vorgegangen.

Bei der Ermittlung der $\lim_{c \to 0} p/c$-Werte durch graphische Extrapolation fällt auf, daß die (p/c) c-Kurven zweier Produkte sich überschneiden. Wenn es sich bei den verschiedenen Kautschuken um polymerhomologe Vertreter handelt, so sollen die Kurven parallel verlaufen. Der andersartige Verlauf deutet



⊙ Mit Alkali n. Pummerer behandelter Kautschuk (ätherlöslich)
○ Mit Aluminiumoxyd behandelter Kautschuk
Ätherlösl. Kautschuk:
• Leichter lösl. Fraktion
□ Schwerer lösl. Fraktion

Abb. 7. (p/c) c-Kurven von Kautschuk-Kohlenwasserstoffen in Toluol bei 27° C



× Mit Alkali nach Pummerer behandelter Kautschuk (ätherlöslich)
○ Mit Aluminiumoxyd behandelter Kautschuk
Ätherlöslicher Kautschuk:
⊙ Leichter lösliche Fraktion
□ Schwerer lösliche Fraktion

Abb. 8. Abhängigkeit des spezifischen Wirkungsvolumens (s) vom osmotischen Druck (p) bei Kautschuk-Kohlenwasserstoffen

darauf hin, daß die Makromoleküle dieser verschiedenen Kautschuke nicht genau die gleiche Gestalt besitzen. Wie nachher ausgeführt, sind ja auch die K_m-Werte derselben infolge einer verschiedenen Verzweigung der Makromoleküle nicht gleich.

Durch graphische Extrapolation wurden die $\lim_{c \to 0} p/c$-Werte ermittelt, und daraus die Durchschnittsmolekulargewichte berechnet. Die so erhaltenen Durchschnittsmolekulargewichte wurden dann wieder zur Berechnung der s-Werte in der angegebenen Weise benutzt[1]).

[1]) Vgl. die Angaben S. 29.

Während die s-Werte der Balata- und Guttaperchasorten auf eine Gerade fallen, ist dies beim Kautschuk nicht der Fall, sondern für fast jedes Produkt muß eine neue Gerade berechnet werden. Weiter sind diese $s\,(p)$-Geraden meist nicht identisch mit denen, die sich auf Grund osmotischer Messungen von W. A. Caspari ergeben. Diese Verschiedenheit läßt den Schluß zu, daß die verschiedenen Polyprene nicht, wie früher angenommen, vollkommen polymerhomolog sind.

Tabelle 19

Osmotische Messungen an Kautschuk-Kohlenwasserstoffen in Toluol bei 27° C

c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s	DM	DP
Mit Alkali nach Pummerer behandelter Kautschuk (ätherlöslich)					
1,95	0,58	0,30	0,105	104 000	
3,87	1,21	0,31	0,080	114 000	
5,96	2,10	0,35	0,064	112 000	
				110 000	1600
Mit Aluminiumoxyd behandelter Rohkautschuk					
2,76	0,31	0,11	0,140	357 000	
3,85	0,48	0,13	0,120	369 000	
5,86	0,94	0,16	0,090	322 000	
				350 000	5100
Ätherlöslicher Kautschuk: Leichter lösliche Fraktion					
2,20	0,34	0,15	0,155	240 000	
4,10	0,76	0,19	0,120	260 000	
6,30	1,65	0,26	0,094	230 000	
7,50	2,32	0,31	0,082	208 000	
10,60	3,75	0,35	0,071	285 000	
				245 000	3600
Schwerer lösliche Fraktion					
2,00	0,35	0,17	0,110	182 000	
3,90	0,74	0,19	0,080	188 000	
5,90	1,23	0,21	0,064	190 000	
8,00	2,00	0,25	0,052	170 000	
				182 000	2700

Tab. 20 bringt den Vergleich der Molekulargewichte von Kautschuk-Kohlenwasserstoffen nach der limes-Methode und den s-Werten [1]).

[1]) Vgl. Angaben S. 45.

Tabelle 20

Durchschnittspolymerisationsgrade von Kautschuk-Kohlenwasserstoffen nach der limes-Methode und nach *s*-Werten

Produkt	$\lim_{c \to 0} p/c$	DP aus $\lim_{c \to 0} p/c$	DP aus *s*-Werten
Mit Alkali nach Pummerer behandelter Kautschuk (ätherlöslich)	0,27	1350	1600
Mit Aluminiumoxyd behandelter Kautschuk	0,07	5200	5100
Ätherlöslicher Kautschuk:			
Leichter lösliche Fraktion	0,105	3400	3600
Schwerer lösliche Fraktion	0,14	2500	2700

c) Bestimmung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte von Kautschuk-Kohlenwasserstoffen

Viscositätsmessungen an Lösungen von Kautschuk-Kohlenwasserstoffen wurden in Toluol bei 20° C unter völligem Luft- und Lichtausschluß ausgeführt.

Tabelle 21

Viscositätsmessungen an Lösungen von Kautschuk-Kohlenwasserstoffen in Toluol bei 20° C

Kautschuk	DP aus *s*-Werten	*c* g/Liter	η_r	η_{sp}/c
Mit Alkali nach Pummerer behandelter Kautschuk (ätherlöslich)	1600	0,768	1,097	0,126
		0,744	1,093	0,125
Mit Aluminiumoxyd behandelter Kautschuk	5100	0,164	1,150	0,915
		0,172	1,152	0,885
Ätherlöslicher Kautschuk:				
Leichter lösliche Fraktion	3600	0,376	1,149	0,397
		0,528	1,201	0,381
Schwerer lösliche Fraktion	2700	0,448	1,212	0,473
		0,500	1,224	0,448

Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität[1]), also das Verhältnis der η_{sp}/c-Werte von 60° C und 20° C ist ähnlich wie bei den Guttapercha- und Balata-Kohlenwasserstoffen etwa 0,95.

[1]) B. Dogadkin u. M. Lawrenenko, Kautschuk 9, 97 (1933); über andersartige Beobachtungen vgl. W. Haller, Kolloid-Z. 56, 257 (1931).

Tabelle 22

Vergleich der η_{sp}/c-Werte der Lösungen von Kautschuk-Kohlenwasserstoffen bei 20° C und bei 60° C

Produkt	DP aus s-Werten	η_{sp}/c 20° C	η_{sp}/c 60° C	$\frac{\eta_{sp}/c\ 60°\,C}{\eta_{sp}/c\ 20°\,C}$
Mit Alkali nach Pummerer behandelter Kautschuk (ätherlöslich)	1600	0,126 0,125	0,120 0,122	0,95 0,97
Mit Aluminiumoxyd behandelter Kautschuk	5100	0,915 0,885	0,820 0,810	0,90 0,91
Ätherlöslicher Kautschuk:				
Leichter lösliche Fraktion	3600	0,397 0,381	0,373 0,386	0,94 0,99
Schwerer lösliche Fraktion	2700	0,473 0,448	0,447 0,434	0,95 0,97

Aus den osmotisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgraden und den Viscositätszahlen wurden dann weiter die K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte der Kautschuk-Kohlenwasserstoffe bestimmt.

Tabelle 23

Bestimmung der K_m- und $K_{äqu}$-Werte von Kautschuk-Kohlenwasserstoffen

Produkt	η_{sp}/c 20° C	DP aus s-Werten	Kettengliederzahl n	$K_m \cdot 10^4$	$K_{äqu} \cdot 10^4$
Mit Alkali nach Pummerer behandelter Kautschuk (ätherlöslich)	0,126	1600	6 400	0,8	0,20
Mit Aluminiumoxyd behandelter Kautschuk	0,900	5100	20 400	1,7	0,44
Ätherlöslicher Kautschuk:					
Leichter lösliche Fraktion	0,389	3600	14 400	1,1	0,27
Schwerer lösliche Fraktion	0,460	2700	10 800	1,7	0,43

Diese Werte sind wesentlich niedriger als bei niedermolekularen einheitlichen Produkten (vgl. Tab. 6). Es wurde bei unseren Versuchen kein so hoher K_m-Wert beobachtet, wie er sich aus Umrechnungen der Caspari'schen Messungen von Rohkautschuk ergibt[1]). Zum Unterschied von Guttapercha und Balata sind die K_m-Werte der einzelnen Kautschuk-Kohlen-

[1]) Der von Caspari untersuchte Rohkautschuk enthielt wohl noch Antioxydantien und war dadurch verhältnismäßig unempfindlich. Deshalb sollen die Messungen an Rohkautschuk aus frischem Latex wiederholt werden.

wasserstoffe verschieden, ein Zeichen dafür, daß nicht völlig polymerhomologe Polyprene vorliegen, sondern daß die einzelnen Produkte sich im Bau unterscheiden.

7. Bestimmung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte von mastizierten, oxydierten und cyclisierten Kautschuken

a) Darstellung der Produkte

Zur Untersuchung gelangten zwei mastizierte Kautschuke; der erste war ein technisches Produkt[1]), der zweite wurde aus Rohkautschuk, der aus Latex mit Aceton ausgefällt wurde, durch 1-stündiges Mastizieren bei 130° unter Luftzutritt gewonnen. Diese Kautschuke wurden zur Reinigung mit Aceton extrahiert. Produkt I wurde in Toluol gelöst und mit Aceton fraktioniert ausgefällt. Die erste Ausfällung, die eiweißhaltig ist, wurde verworfen und nur die zweite und dritte Fraktion untersucht. Produkt II wurde nach dem Reinigen mit Aceton mit Äther extrahiert; auch hier wurde der erste Extrakt verworfen. Auch diese mastizierten Kautschuke sind außerordentlich empfindlich und wurden wie die Kautschuke weiter verarbeitet. Sie enthalten 2—3% Sauerstoff, der beim Mastizieren aufgenommen wurde.

Um die Einwirkung von Sauerstoff auf Kautschuk zu untersuchen, setzten wir Kaliumpermanganat in Aceton mit Kautschuk in Tetrachlorkohlenstoff um[2]); und zwar ließ man 3 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Aceton zu einer Lösung von 10 g Crepekautschuk in 1,5 Liter Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur unter Rühren einfließen. Die Farbe des Kaliumpermanganates ist nach $^1/_2$-stündigem Stehen verschwunden, dabei sinkt die Viscosität der Lösung beträchtlich. Zum Aufarbeiten wird der Braunstein durch ein Baumwollfilter abfiltriert. In dem noch bräunlich gefärbten Filtrat[3])

[1]) Dasselbe verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen.

[2]) C. Harries, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2708 (1904); „Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschuke", Verlag Springer, Berlin 1919, S. 50.

[3]) Es enthält Braunstein kolloidal gelöst. Dieser kann in diesem Falle nicht mit Schwefeldioxyd entfernt werden, da Kautschuk mit Schwefeldioxyd reagiert und in ein unlösliches Anlagerungsprodukt überführt wird.

wurde durch Zusatz von Aceton ein braunsteinhaltiger Kautschuk ausgefällt. Nachdem die Lösung vollständig klar war, wurde durch weiteren Zusatz von Aceton eine schwerer und eine leichter lösliche Fraktion gewonnen. Auch diese Fraktionen wurden wieder in Toluollösung unter Stickstoff aufbewahrt, da die festen reinen Kautschuke sehr schnell unlöslich werden.

Schließlich stellten wir einen Cyclokautschuk[1]) durch Einwirkung von Zinntetrachlorid[2]) auf Kautschuk her. Dabei treten, wie früher nachgewiesen[1]), Ringschlüsse ein ganz ähnlich denjenigen, die beim Übergang von aliphatischen in cyclische Terpene erfolgen. Zur Herstellung eines Cyclokautschuks wurden 25 g Zinntetrachlorid zu einer Lösung von 7 g Kautschuk in 1 Liter Tetrachlorkohlenstoff unter starkem Rühren zugesetzt. Die Viscosität der Lösungen sinkt dabei beträchtlich. Nach 1-tägigem Schütteln wurde die niederviscose Lösung

Tabelle 24

Analysen von mastizierten, oxydierten und cyclisierten Kautschuk-Kohlenwasserstoffen

Produkt	DP	% C	% H	% O	% Asche von der Analyse abgezogen
Mastizierter Kautsch. (techn.):					
Leichter lösliche Fraktion	1350	85,83	11,86	3,31	aschefrei
Schwerer lösliche Fraktion	2300	86,34	11,79	1,87	0,33
Mastizierter Kautschuk:					
Leichter lösliche Fraktion	1350	84,63	11,52	3,85	aschefrei
Schwerer lösliche Fraktion	1100	85,64	11,88	2,48	„
Mit $KMnO_4$ oxydierter Crepekautschuk I	1950	87,28	11,97	0,75	„
Mit $KMnO_4$ oxydierter Crepekautschuk II:					
Leichter lösliche Fraktion	1250	88,16	11,90	—	„
Schwerer lösliche Fraktion	1850	86,45	11,78	1,75	„
Cyclokautschuk (mit $SnCl_4$ hergestellt)	540	86,63	11,26	2,17	„
Ber. für $(C_5H_8)_x$:		% C: 88,16		% H: 11,84	

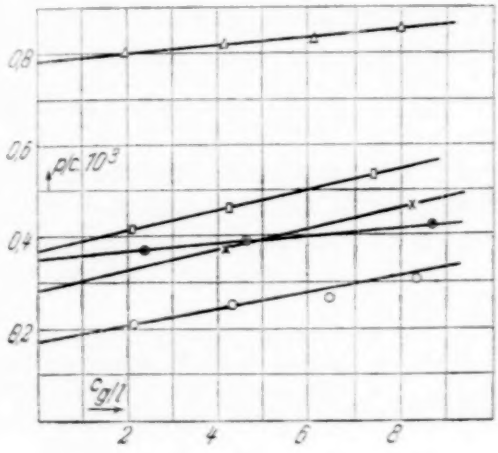
[1]) Vgl. H. Staudinger u. W. Widmer, Helv. chim Acta **9**, 529 (1926); H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose", Verlag Springer 1932, S. 389.

[2]) H. A. Bruson, L. B. Sebrell u. W. C. Calvert, Ind. Engng. Chem. **19**, 1033 (1927).

mit salzsäurehaltigem Aceton versetzt. Der Cyclokautschuk wurde wiederholt in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in gleicher Weise wieder ausgeschieden. So gelang es, einen aschefreien Cyclokautschuk zu gewinnen[1]).

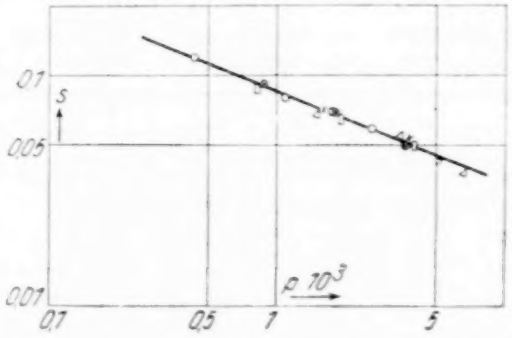
b) Osmotische Messungen an mastizierten, oxydierten und cyclisierten Kautschuken

Bei der Ermittlung der $\lim_{c \to 0} p/c$-Werte durch graphische Extrapolation ist es auffällig, daß die $(p/c)\,c$-Kurven zweier Produkte sich überschneiden; die Makromoleküle dieser in verschiedener Weise hergestellten Kautschuke besitzen also nicht die gleiche Gestalt; es handelt sich hier nicht um streng polymerhomologe Produkte.



Mastizierter Kautschuk (techn.)
× Leichter lösliche Fraktion
○ Schwerer lösliche Fraktion
Mastizierter Kautschuk:
⊙ Leichter lösliche Fraktion
□ Schwerer lösliche Fraktion
△ Cyclokautschuk, schwerer lösliche Fraktion

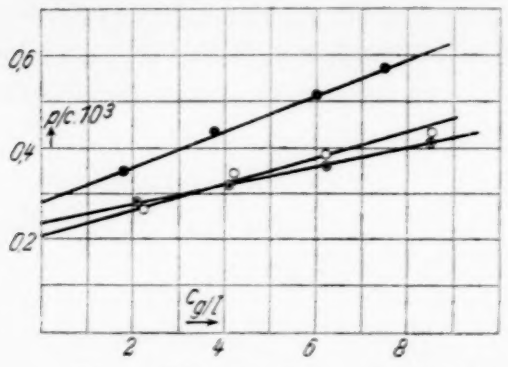
Abb. 9. $(p/c)\,c$-Kurven von mastiziertem Kautschuk und Cyclokautschuk in Toluol bei 27° C



Mastizierter Kautschuk (tech.)
× Leichter lösliche Fraktion
○ Schwerer lösliche Fraktion
Mastizierter Kautschuk:
⊙ Leichter lösliche Fraktion
□ Schwerer lösliche Farktion
Cyclokautschuk:
△ Schwerer lösliche Fraktion

Abb. 10. Abhängigkeit des spezifischen Wirkungsvolumens (s) vom osmotischen Druck (p) bei mastiziertem Kautschuk und Ccyclokautschuk

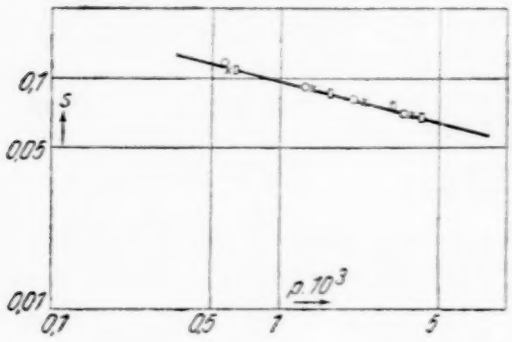
[1]) Der Chlorgehalt des Cyclokautschuk ist äußerst gering.



○ Mit $KMnO_4$ oxydierter Kautschuk I
Mit $KMnO_4$ oxydierter Kautschuk II:
⊙ Leichter lösliche Fraktion
• Schwerer lösliche Fraktion

Abb. 11. $(p/c)\,c$-Kurven von mit $KMnO_4$ oxydiertem Kautschuk in Toluol bei 27° C

Die s-Werte der mastizierten Kautschuke wie die des Cyclokautschuks fallen ungefähr auf dieselbe Gerade, die sich aus den Caspari'schen Messungen errechnet. Auffallenderweise ist das gleiche auch bei dem cyclisierten Kautschuk der Fall, obwohl dieser einen ganz anderen K_m-Wert hat als die mastizierten Kautschuke. Die mit Kaliumpermanganat gewonnenen Kautschuke geben dagegen eine $s\,(p)$-Gerade, die etwas flacher verläuft.



○ Mit $KMnO_4$ oxydierter Kautschuk I
Mit $KMnO_4$ oxydierter Kautschuk II:
□ Leichter lösliche Fraktion
× Schwerer lösliche Fraktion

Abb. 12. Abhängigkeit des spezifischen Wirkungsvolumens (s) vom osmotischen Druck (p) bei m. $KMnO_4$ oxydiert. Kautschuk

Tabelle 25

Osmotische Messungen an mastizierten, oxydierten und cyclisierten Kautschuken in Toluol bei 27° C

c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s	DM	DP
Mastizierter Kautschuk (technisch): Leichter lösliche Fraktion					
4,15	1,58	0,38	0,070	91 000	
8,23	3,76	0,46	0,051	93 000	
				92 000	1350
Schwerer lösliche Fraktion					
2,08	0,44	0,21	0,121	155 000	
4,32	1,10	0,25	0,080	147 000	
6,45	1,73	0,27	0,070	167 000	
8,24	2,58	0,31	0,058	151 000	
				155 000	2300

Tabelle 25 (Fortsetzung)

c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s	DM	DP
		Mastizierter Kautschuk: Leichter lösliche Fraktion			
2,4	0,89	0,37	0,095	86 000	
4,6	1,80	0,39	0,068	91 000	
8,7	3,70	0,42	0,047	97 000	
				92 000	1350
		Schwerer lösliche Fraktion			
2,1	0,86	0,41	0,092	74 000	
4,2	1,91	0,46	0,066	75 000	
7,4	4,00	0,54	0,049	72 000	
				74 000	1100
		Mit $KMnO_4$ oxydierter Crepekautschuk I			
2,1	0,58	0,28	0,115	120 000	
4,1	1,30	0,32	0,091	120 000	
6,2	2,23	0,36	0,080	133 000	
8,5	3,52	0,41	0,070	148 000	
				133 000	1950
		Mit $KMnO_4$ oxydierter Crepekautschuk II: Leichter lösliche Fraktion			
1,8	0,63	0,35	0,110	87 000	
3,8	1,65	0,43	0,086	84 000	
6,0	3,05	0,51	0,074	87 000	
7,5	4,15	0,56	0,068	91 000	
				87 000	1250
		Schwerer lösliche Fraktion			
2,2	0,59	0,27	0,107	121 000	
4,2	1,44	0,34	0,090	115 000	
6,2	2,33	0,38	0,079	128 000	
8,5	3,66	0,43	0,070	143 000	
				127 000	1850
		Cyclokautschuk mit Zinntetrachlorid dargestellt			
2,00	1,59	0,80	0,070	36 000	
4,13	3,39	0,82	0,052	38 000	
6,14	5,10	0,83	0,044	40 000	
7,97	6,77	0,85	0,039	42 000	
				39 000	570

In Tab. 25 sind die experimentellen Ergebnisse niedergelegt, in Tab. 26 sind die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Molekulargewichte verglichen.

Tabelle 26

Durchschnittspolymerisationsgrade von mastizierten, oxydierten und cyclisierten Kautschuken nach der limes-Methode und nach *s*-Werten

Produkt	$\lim_{c \to 0} p/c$	DP aus $\lim_{c \to 0} p/c$	DP aus *s*-Werten
Mastizierter Kautschuk (technisch):			
Leichter lösliche Fraktion	0,30	1200	1350
Schwerer lösliche Fraktion	0,17	2100	2300
Mastizierter Kautschuk:			
Leichter lösliche Fraktion	0,35	1050	1350
Schwerer lösliche Fraktion	0,37	1000	1100
Mit $KMnO_4$ oxyd. Crepekautschuk I . .	0,24	1500	1950
Mit $KMnO_4$ oxyd. Crepekautschuk II:			
Leichter lösliche Fraktion	0,28	1300	1250
Schwerer lösliche Fraktion	0,21	1700	1850
Cyclokautschuk mit $SnCl_4$ dargestellt .	0,78	460	570

c) Bestimmung der K_m- bzw. K_{aqu}-Werte vom mastizierten, oxydierten und cyclisierten Kautschuken

Von den genannten Produkten wurden Viscositätsmessungen im Gebiet der Sollösungen ausgeführt (vgl. Tab. 27).

Tabelle 27

Viscositätsmessungen an mastizierten, oxydierten und cyclisierten Kautschuken in Toluol bei 20° C

Produkt	$c_{g/Liter}$	η_r	η_{sp}/c
Mastizierter Kautschuk (technisch):			
Leichter lösliche Fraktion	1,52	1,166	0,109
	1,50	1,166	0,111
Schwerer lösliche Fraktion	0,980	1,166	0,169
	1,10	1,183	0,167
Mastizierter Kautschuk:			
Leichter lösliche Fraktion	1,67	1,217	0,130
	1,65	1,210	0,128
Schwerer lösliche Fraktion.	1,36	1,126	0,093
	1,32	1,119	0,090
Mit $KMnO_4$ oxyd. Crepekautschuk I .	0,664	1,092	0,138
	0,728	1,101	0,139
Mit $KMnO_4$ oxyd. Crepekautschuk II:			
Leichter lösliche Fraktion	0,800	1,088	0,110
	0,760	1,081	0,106
Schwerer lösliche Fraktion	0,832	1,124	0,149
	0,636	1,094	0,148
Cyclokautschuk (mit $SnCl_4$ dargestellt) .	4,98	1,104	0,021
	4,72	1,101	0,022

Die η_{sp}/c-Werte dieser Kautschuke sind bei 20° C und bei 60° C innerhalb der Fehlergrenzen ungefähr die gleichen.

Tabelle 28

Bestimmungen der η_{sp}/c-Werte der Lösungen von mastizierten, oxydierten und cyclisierten Kautschuken bei 20° C und 60° C

Produkt	η_{sp}/c 20° C	η_{sp}/c 60° C	$\frac{\eta_{sp}/c \text{ 60° C}}{\eta_{sp}/c \text{ 20° C}}$
Mastizierter Kautschuk (technisch):			
Leichter lösliche Fraktion	0,109	0,107	0,98
	0,111	0,103	0,93
Schwerer lösliche Fraktion	0,169	0,156	0,92
	0,167	0,157	0,94
Mastizierter Kautschuk:			
Leichter lösliche Eraktion	0,130	0,132	1,02
	0,128	0,130	1,02
Schwerer lösliche Fraktion	0,093	0,093	1,00
	0,090	0,090	1,00
Mit $KMnO_4$ oxyd. Crepekautschuk I .	0,138	0,127	0,92
	0,139	0,133	0,96
Mit $KMnO_4$ oxyd. Crepekautschuk II:			
Leichter lösliche Fraktion	0,110	0,110	1,00
	0,106	0,106	1,00
Schwerer lösliche Fraktion	0,149	0,145	0,97
	0,148	0,143	0,97
Cyclokautschuk mit $SnCl_4$ dargestellt .	0,021	0,022	1,05
	0,022	0,021	0,96

Aus den Viscositätszahlen und den aus den s-Werten berechneten Durchschnittspolymerisationsgraden wurden die K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte der verschiedenen Kautschuksorten ermittelt (Tab. 29).

Die mastizierten und mit Kaliumpermanganat oxydierten Kautschuke haben ungefähr die gleichen K_m-Werte. Diese sind etwa um $^1/_3$ kleiner als die der unbehandelten Polyprene.

Dies führt zu folgender Konsequenz. Die Lösungen der matizierten Kautschuke sind weniger viscos als solche von unmastizierten. Daher war man früher der Auffassung, daß mastizierte Kautschuke durch Einwirkung von Luftsauerstoff stark abgebaut seien[1]). Diese Annahme gründete sich darauf, daß beim Mastizieren von Kautschuk unter Luftausschluß die

[1]) H. Staudinger, Chemiker-Ztg. 58, 225 (1934); Kautschuk 5, 126 (1929); derselbe u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. 488, 138 (1931).

Tabelle 29

Bestimmung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte von mastizierten, oxydierten und cyclisierten Kautschuken

Produkt	η_{sp}/c 20° C	DP aus s-Werten	Kettengliederzahl	$K_m \cdot 10^4$	$K_{äqu} \cdot 10^4$
Mastizierter Kautschuk (technisch):					
Leichter lösl. Fraktion	0,110	1350	5400	0,8	0,20
Schwerer lösl. Fraktion	0,168	2300	9200	0,7	0,18
Mastizierter Kautschuk:					
Leichter lösl. Fraktion	0,129	1350	5400	1,0	0,24
Schwerer lösl. Fraktion	0,091	1100	4400	0,8	0,21
Mit $KMnO_4$ oxydierter Crepekautschuk I	0,138	1950	7800	0,7	0,18
Mit $KMnO_4$ oxydierter Crepekautschuk II:					
Leichter lösl. Fraktion	0,108	1250	5000	0,9	0,22
Schwerer lösl. Fraktion	0,148	1850	7400	0,8	0,20
Cyclokautschuk mit $SnCl_4$ dargestellt	0,021	570	2280	0,4	0,09

Viscosität der Lösungen des erhaltenen Produktes nicht so stark von der des Ausgangsproduktes verschieden ist wie bei Kautschuken, die unter Luftzutritt mastiziert worden sind[1]. Ebenso ändert sich die Elastizität des Kautschuks beim Mastizieren unter Luftausschluß relativ wenig. Nach den vorstehenden Untersuchungen hat der unter Luftzutritt mastizierte Kautschuk noch ein relativ hohes Molekulargewicht. Das Absinken der Viscosität beruht also nur zum Teil darauf, daß der Kautschuk beim Mastizieren abgebaut wird; zum Teil ist diese Erscheinung darauf zurückzuführen, daß das Mastizieren eine stärkere Verzweigung der Makromoleküle zur Folge hat. Der Mastikationsprozeß bei Gegenwart und bei Ausschluß von Luft soll unter diesen Gesichtspunkten von neuem untersucht werden. Weiter muß studiert werden, wie weit ein Zusatz von Oxydationsmitteln eine Verzweigung der Makromoleküle begünstigt. Die Lösung dieser Frage hat technische Bedeutung; denn

[1]) H. Staudinger, Schweiz. Pat. 119027; W. Busse, B. F. Goodrich Comp. Ind. Engng. Chem. **24**, 140 (1932); E. A. Grenquist, Ind. Eng. Chem. **22**, 759 (1930).

voraussichtlich besitzen Kautschuke gleichen Polymerisationsgrades mit verschieden stark verzweigten Makromolekülen verschiedene physikalische Eigenschaften, z. B. verschiedene Elastizität.

Der mit Zinntetrachlorid cyclisierte Kautschuk ist stark abgebaut. Möglicherweise ist dieser Abbau auf Spuren von Luftsauerstoff zurückzuführen; H. P. Mojen[1]) konnte nachweisen, daß der autoxydative Abbau des Kautschuks bei Gegenwart von Salzsäure außerordentlich begünstigt wird.

In früheren Arbeiten sind Cyclokautschuke, die durch Behandlung von Kautschukhydrochloriden mit Zink gewonnen wurden, beschrieben[2]); und zwar wurde das Molekulargewicht einer Reihe von hemikolloiden, pulvrigen Produkten, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt worden sind, nach der kryoskopischen Methode[3]) in Benzol bestimmt, und gleichzeitig wurden Viscositätsmessungen in diesem Lösungsmittel vorgenommen[4]). Die daraus errechneten K_m- bzw. $K_{\ddot{a}qu}$-Werte sind kleiner als diese von hemikolloiden Polyprenen und Polypranen, die durch thermischen Abbau aus Kautschuk und Guttapercha erhalten worden sind (vgl. Tab. 30 mit Tab. 7).

Tabelle 30[4])

Bestimmung der K_m- bzw. $K_{\ddot{a}qu}$-Werte von Cyclokautschuk und Cycloguttapercha in Benzol

Produkt	DP	η_{sp}/c	$K_m \cdot 10^4$	$K_{\ddot{a}qu} \cdot 10^4$
In Tetralin dargestellte Produkte				
Cyclokautschuk	37	0,087	2,4	0,60
Cycloguttopercha	37	0,088	2,4	0,60
In Xylol dargestellte Produkte				
Cyclokautschuk unfraktioniert .	120	0,155	1,3	0,32
Cyclokautschuk ätherlöslich . .	68	0,100	1,5	0,37
Cyclokautschuk ätherunlöslich .	190	0,190	1,00	0,25
Cycloguttapercha unfraktioniert	50	0,105	2,1	0,50
Cycloguttapercha ätherlöslich .	41	0,100	2,4	0,60
Cycloguttapercha ätherunlöslich	110	0,157	1,4	0,35

[1]) H. P. Mojen, Kautschuk 13, 39 (1937).
[2]) H. Staudinger u. W. Widmer, Helv. chim. Acta 9, 529 (1926).
[3]) Über die Zulässigkeit dieser Methode vgl. Anmerkung 3, S. 23.
[4]) H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. 468, 1 (1929).

Danach sind die Moleküle dieser hemikolloiden Cyclokautschuke, vor allem die höhermolekularen, durch Cyclisierungsreaktionen mehr oder weniger verzweigt.

8. Bestimmung der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte von Polypranen

a) Darstellung der Produkte

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Kautschuklösungen sind schwierig durchzuführen, da mit zunehmender Reinigung des Kautschuks seine Sauerstoffempfindlichkeit wächst. Deshalb wurde eine Reihe von Polypranen, und zwar Hydrokautschuk, Hydroguttapercha und Hydrobalata untersucht, um an diesen beständigen Kohlenwasserstoffen die K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte zu ermitteln[1]).

Wegen der Empfindlichkeit der Polyprene ist die Gewinnung der eukolloiden Polyprane schwierig; denn bei der Reduktion ist ein autoxydativer Abbau der Polyprene durch Spuren von Luftsauerstoff und weiter ein thermischer Abbau nur schwer zu vermeiden, da diese Reduktion bei höherer Temperatur vorgenommen werden muß[2]).

Die Reduktion der Polyprene zu Polypranen[3]) wurde in sorgfältig von ungesättigten Produkten gereinigtem Dekalin[4]) ausgeführt. Als Katalysator diente Raney-Nickel[5]), das aus

---

[1]) Die Beobachtung, daß diese Polyprane zum Unterschied von den Polyprenen beständige Lösungen liefern, führte früher zu dem Nachweis, daß die Veränderlichkeit der Lösungen der Polyprene also des Kautschuks, nicht auf einer micellaren Struktur, sondern auf der besonderen Empfindlichkeit der Makromoleküle infolge der Doppelbindungen beruht. H. Staudinger, Helv. chim. Acta 13, 1324 (1930); H. Staudinger, E. Geiger, E. Huber, W. Schaal u. H. Schwalbach, Helv. chim. Acta 13, 1334 (1930).

[2]) Wenn man Polyprene in polymeranaloge Polyprane überführen will, so wird in sehr verdünnter Lösung mit einem großen Überschuß an Katalysator gearbeitet. Vgl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 304 (1934).

[3]) H. Staudinger, DRP. 415871; derselbe u. J. Fritschi, Helv. chim. Acta 5, 785 (1922); derselbe Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1203 (1930).

[4]) Über die Verwendung des Dekalins bei der Reduktion des Kautschuks zu Hydrokautschuk vgl. E. I. du Pont Nemours and Co. EP. 443883.

[5]) M. Raney, AP. 1628190; vgl. L. W. Covert and H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 54, 4116 (1932).

einer 50%-igen Nickel-Aluminiumlegierung[1]) in bekannter Weise hergestellt wurde. Die Reduktion wurde in einem Drehautoklav der Firma Andreas Hofer, Mülheim/Ruhr, vorgenommen. Zu einer 2 bis 3%-igen völlig sauerstoffreien Lösung der Polyprene in Dekalin wurde das etwa 3-fache des angewandten Polyprens an Raney-Nickel, das in Dekalin unter reinem Stickstoff aufbewahrt wurde, unter Luftausschluß zugesetzt. Dann wurde einige Stunden bei 100—120° C und unter 250—300 at Wasserstoffdruck hydriert und so ein Teil der reaktionsfähigen Doppelbindungen abgesättigt. Nachdem die empfindlichen Allylgruppierungen[2]) in der Kautschukkette aufgehoben sind, wird die Temperatur weiter gesteigert, und schließlich wird nach 10-stündigem Hydrieren bei 150—160° C die Hydrierung beendet.

Zur Gewinnung der Polyprane wurde die Lösung durch Zentrifugieren von der Hauptmenge des Nickels befreit. Dabei wird die Lösung mit Dekalin so weit verdünnt, daß ihre Viscosität nicht so hoch ist. Die abgegossene Lösung ist durch kolloid gelöstes Nickel dunkel gefärbt. Um dieses zu entfernen wird mit wenig Magnesiumoxyd so lange geschüttelt, bis die überstehende Lösung völlständig klar ist. Darauf wird das Magnesiumoxyd[3]) durch Zentrifugieren und Filtrieren entfernt. Aus der klaren Lösung werden dann die Polyprane durch Aceton ausgefällt, und durch Lösen in Toluol und Ausfällen in Aceton gereinigt. Dadurch werden auch die letzten Spuren von Dekalin entfernt. Um völlig aschefreie Produkte zu erhalten, wurden in der Regel die ersten Anteile der Ausfällungen verworfen, da in diesen die anorganischen Bestandteile im wesentlichen enthalten sind. Bei Anwendung eines reaktionsfähigen Katalysators gelingt es, die Polyprene in Polyprane überzuführen, wie folgende Analysen zeigen.

---

[1]) Der Direktion der Deutschen Nickelwerke in Schwerte/Ruhr danken wir verbindlichst für das Entgegenkommen, uns größere Mengen dieser Legierung zur Verfügung zu stellen.

[2]) Vgl. Anmerkung 3, S. 23.

[3]) H. Staudinger u. E. O. Leupold, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose", Verlag Springer, 1932, S. 440.

Tabelle 31

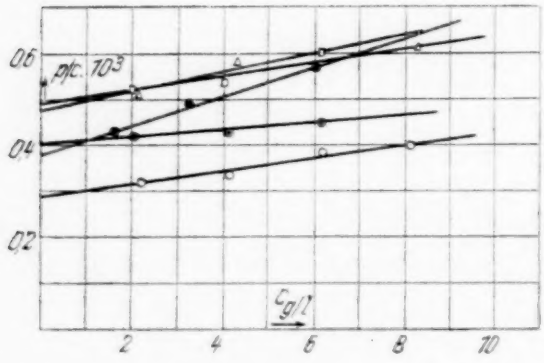
Analysen von Hydroguttapercha, Hydrobalata und Hydrokautschuk

Produkt	DP	% C	% H	% Asche[1]
Hydroguttapercha	1100	85,52	14,09	0,39
Hydrobalata	850	86,35	13,60	aschefrei
Hydrokautschuk:				
Leichter lösliche Fraktion . .	800	85,60	14,40	aschefrei
Schwerer lösliche Fraktion .	1450	85,75	14,46	0,14
Hydrokautschuk (technisch)[2]	950	86,08	13,90	0,07
Ber. für $(C_5H_{10})_x$:		% C: 85,63	% H: 14,37	

Lösungen der vollständig gesättigten Polyprane entfärben Lösungen von Brom in Schwefelkohlenstoff nicht; ferner treten keine Färbungen mit Tetranitromethan auf.

b) Osmotische Messungen an Polypranen

Bei der Unempfindlichkeit der Polyprane läßt sich das Molekulargewicht durch osmotische Messungen relativ leicht bestimmen; denn man braucht hier weder unter Licht- und Luftausschluß noch in besonderen Osmometern zu arbeiten.



⊙ Hydroguttapercha
□ Hydrobalata
Hydrokautschuk:
△ Leichter lösl. Fraktion
○ Schwerer lösl. Fraktion
• Hydrokautschuk (techn.)

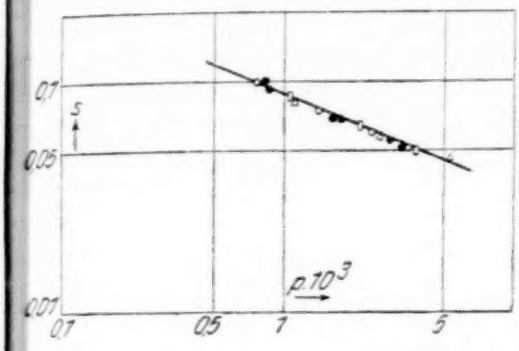
Abb. 13. $(p/c)c$-Kurven von Hydroguttapercha, Hydrobalata und Hydrokautschuk bei 27° C in Toluol

Die $(p/c)c$-Kurven der verschiedenen Polyprane laufen nicht vollständig parallel, ein Zeichen dafür, daß es sich hier nicht um völlig polymerhomologe Kohlenwasserstoffe handelt. Dies geht schließlich auch daraus hervor, daß die K_m-Werte der verschiedenen Polyprane nicht völlig gleich sind.

[1] Von der Analyse abgezogen.

[2] Diesen Hydrokautschuk verdanken wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Direktion der I.-G.-Farbenindustrie Ludwigshafen.

Die s-Werte der verschiedenen Hydrierungsprodukte fallen auf eine Gerade, auf der auch die s-Werte der von Caspari untersuchten Kautschuke und der mastizierten Kautschuke liegen.



⊙ Hydroguttapercha
□ Hydrobalata
Hydrokautschuk:
△ Leichter lösliche Fraktion
○ Schwerer lösliche Fraktion
• Hydrokautschuk (techn.)

Abb. 14. Abhängigkeit des spezifischen Wirkungsvolumens (s) vom osmotischen Druck (p) bei Hydroguttapercha, Hydrobalata und Hydrokautschuk

Tabelle 32

Osmotische Messungen von Hydroguttapercha, Hydrobalata und Hydrokautschuk in Toluol bei 27° C

c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s	DM	DP
		Hydroguttapercha			
2,03	0,85	0,42	0,093	72 000	
4,09	1,74	0,43	0,069	80 000	
6,15	2,76	0,45	0,056	83 000	
				78 000	1100
		Hydrobalata			
2,02	1,06	0,52	0,084	57 000	
3,97	2,14	0,54	0,063	60 000	
6,07	3,66	0,61	0,050	58 000	
				58 000	850
		Hydrokautschuk: Leichter lösliche Fraktion			
2,10	1,09	0,52	0,082	57 000	
4,32	2,58	0,58	0,058	56 000	
8,28	5,09	0,61	0,046	63 000	
				59 000	850
		Schwerer lösliche Fraktion			
2,20	0,69	0,32	0,099	100 000	
4,08	1,39	0,34	0,074	103 000	
6,20	2,36	0,38	0,060	103 000	
8,12	3,29	0,40	0,052	105 000	
				103 000	1500
		Hydrokautschuk (technisch)			
1,60	0,69	0,43	0,100	68 000	
3,25	1,59	0,49	0,070	65 000	
5,99	3,39	0,57	0,052	64 000	
				65 000	950

Auch hier wurden die $\lim_{c \to 0} p/c$-Werte zur Berechnung d
s-Werte benutzt (vgl. Tab. 32).

Tabelle 33

Durchschnittspolymerisationsgrade der Hydroguttapercha, Hydrobal
und des Hydrokautschuks nach der limes-Methode und nach s-Wert

Produkt	$\lim_{c \to 0} p/c$	DP aus $\lim_{c \to 0} p/c$	DP aus s-Wert
Hydroguttapercha	0,40	900	1100
Hydrobalata	0,48	750	850
Hydrokautschuk:			
Leichter lösliche Fraktion .	0,49	750	800
Schwerer lösliche Fraktion .	0,29	1250	1500
Hydrokautschuk (technisch).	0,38	950	950

Tab. 33 gibt die Zusammenstellung der auf verschiedene
Wegen ermittelten Molekulargewichte.

c) Bestimmung der K_m- bzw. $K_{\text{äqu}}$-Werte der Polypra

Viscositätsmessungen dieser Polyprane wurden in Tolu
und zum Teil auch in Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt. D
η_{sp}/c-Werte in Toluol sind dabei entsprechend früherer Beo
achtungen[1]) etwa 20% niedriger als in Tetrachlorkohlenstof

Tabelle 34

Viscositätsmessungen an Hydroguttapercha, Hydrobalata und Hydro
kautschuk in Toluol bei 20° C

Produkt	Lösungsmittel	$c_{g/\text{Liter}}$	η_r 20° C	η_{sp}/c 20° C	$\frac{\eta_{sp}/c \text{ Toluol}}{\eta_{sp}/c \text{ Tetrachlo}}$ kohlenstoff
Hydroguttapercha	Toluol	0,932	1,121	0,130	0,80
		0,852	1,110	0,129	
	Tetrachlorkohlenstoff	0,764	1,123	0,161	
		0,796	1,128	0,161	
Hydrobalata	Toluol	0,552	1,069	0,125	0,85
		0,700	1,087	0,124	
	Tetrachlorkohlenstoff	0,764	1,112	0,146	
		0,764	1,113	0,148	

[1]) H. Staudinger u. H. P. Mojen, Kautschuk 12, 159 (1936).

Tabelle 34 (Fortsetzung)

Produkt	Lösungsmittel	$c_{g/Liter}$	η_r 20° C	η_{sp}/c 20° C	$\frac{\eta_{sp}/c \text{ Toluol}}{\eta_{sp}/c \text{ Tetrachlorkohlenstoff}}$
Hydrokautschuk Leichter lösl. Fraktion	Toluol	0,568	1,051	0,089	
		0,596	1,053	0,089	
Schwerer lösl. Fraktion	„	0,628	1,080	0,127	
		0,564	1,072	0,127	
Hydrokautschuk (technisch)	Toluol	0,784	1,105	0,134	
		0,796	1,105	0,132	

Die Temperaturabhängigkeit der Lösungen von Polypranen in Toluol ist sehr gering, ähnlich wie die der Kautschuklösungen und vor allem der mastizierten Kautschuke.

Tabelle 35

Vergleich der η_{sp}/c-Werte der Lösungen von Hydroguttapercha, Hydrobalata und Hydrokautschuk bei 20° C und 60° C in Toluol

Produkt	Lösungsmittel	η_{sp}/c 20° C	η_{sp}/c 60° C	$\frac{\eta_{sp}/c \text{ 60° C}}{\eta_{sp}/c \text{ 20° C}}$
Hydroguttapercha	Toluol	0,130	0,133	1,02
		0,129	0,134	1,04
	Tetrachlorkohlenstoff	0,161	0,160	0,99
		0,161	0,154	0,96
Hydrobalata	Toluol	0,125	0,123	0,99
		0,124	0,123	0,99
	Tetrachlorkohlenstoff	0,146	0,146	1,00
		0,148	0,143	0,97
Hydrokautschuk: Leichter lösl. Fraktion	Toluol	0,089	0,084	0,94
		0,089	0,087	0,98
Schwerer lösl. Fraktion	„	0,127	0,128	1,01
		0,127	0,125	0,98
Hydrokautschuk (technisch)	Toluol	0,134	0,139	1,04
		0,132	0,142	1,08

Aus den Viscositätszahlen und den aus osmotischen Bestimmungen ermittelten Durchschnittspolymerisationsgraden wurden die K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte bestimmt.

Tabelle 36

Bestimmung der K_m- und K_{aqu}-Werte von Hydroguttapercha, Hydrobalata und Hydrokautschuk in Toluol

Produkt	η_{sp}/c 20° C	DP aus s-Werten	Kettengliederzahl	$K_m \cdot 10^4$	$K_{aqu} \cdot 10^4$
Hydroguttapercha . .	0,130	1100	4400	1,2	0,30
Hydrobalata	0,125	850	3400	1,5	0,37
Hydrokautschuk:					
Leichter lösl. Fraktion	0,089	800	3200	1,1	0,28
Schwerer lösl. Fraktion	0,127	1500	5800	0,9	0,22
Hydrokautsch. (techn.)	0,133	950	3800	1,4	0,37

Die K_m bzw. K_{aqu}-Werte der Polyprane schwanken erheblich. Sie sind aber im Durchschnitt von derselben Größe wie die von den Polyprenen. Bei der Reduktion der Polyprene zu Polypranen tritt also keine wesentliche Veränderung des Moleküls ein[2]. Die K_{aqu}-Werte sind alle wesentlich geringer als die bei niedermolekularen Kohlenwasserstoffen ermittelte K_{aqu}-Konstante, die den Wert $0{,}95 \cdot 10^{-4}$ besitzt. Deshalb sind die Makromoleküle der Polyprane nicht etwa langgestreckte unverzweigte Fäden, sondern besitzen einen komplizierteren Bau und eine kompliziertere Gestalt.

9. Über den Bau der Makromoleküle des Kautschuks, der Guttapercha und der Balata

a) Vergleich der K_m- und K_{aqu}-Werte der Polyprene und Polyprane

Zum Schluß seien nochmals die in dieser Arbeit erhaltenen K_m- bzw. K_{aqu}-Werte von Polyprenen und Polypranen zusammengestellt (vgl. Tab. 37 S. 76). Dieselben schwanken beträchtlich. Die höchsten K_{aqu}-Werte werden voraussichtlich den Polyprenen und Polypranen zukommen, deren Makromoleküle durch sekundäre Einwirkungen wenig oder nicht geschädigt sind. Diese

[2]) Eine solche Veränderung der Molekülform durch Cyclisierung ist von vornherein nicht ausgeschlossen. Bei den ersten Hydrierungsversuchen, die R. Pummerer ausführte, ist wahrscheinlich der Kautschuk nicht hydriert, sondern cyclisiert worden. R. Pummerer u. P. A. Burkhard, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3458 (1922); vgl. dazu H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1203 (1924).

werden also zur Beurteilung des Baues der Makromoleküle vor allem herangezogen werden müssen. Die niederen K_m-Werte einer Reihe von Kohlenwasserstoffen sind, wie nachher auseinandergesetzt wird[1]), darauf zurückzuführen, daß bei diesen durch sekundäre Reaktionen Veränderungen, Verzweigungen oder Cyclisierungen an den ursprünglichen Makromolekülen erfolgt sind. Dadurch tritt eine Verkürzung der langgestreckten Moleküle ein, die geringere Viscositätszahlen und damit auch niedrigere K_m-Werte (nach Gleichung 1 b) zur Folge hat.

Die höchsten K_{Aqu}-Werte der Polyprene und Polyprane, hauptsächlich die der Guttapercha und Balata und ihrer Hydrierungsprodukte haben ungefähr die gleiche Größe. Also gelten auch bei diesen sehr hochmolekularen Produkten die gleichen Beziehungen zwischen dem Durchschnittspolymerisationsgrad und den Viscositätszahlen, einerlei ob diese Kohlenwasserstoffe gesättigt oder ungesättigt sind. Diese Beobachtung wurde zuerst bei hemikolloiden Polypranen und Polyprenen gemacht[2]), weiter bei Squalen und Hydrosqualen[3]). Danach ist für die spezifische Viscosität von Lösungen homöopolarer Produkte nur die Länge der Moleküle von entscheidendem Einfluß, nicht aber der innere Aufbau. Einführung von Doppelbindungen in die gesättigten Kohlenwasserstoffe, die die chemischen Eigenschaften derselben stark verändern, üben also keinen merkbaren Einfluß auf die Solvatation aus; denn sonst könnten Squalen und Hydrosqualen nicht die gleichen Viscositätszahlen zeigen.

Weiter sind die K_m-Werte von Guttapercha und Balata einerseits und von Kautschuk andererseits nicht sehr verschieden. Danach müssen die langgestreckten Makromoleküle der verschiedenen Kohlenwasserstoffe mit gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad in Lösung die gleiche Länge besitzen. Dieses Ergebnis ist insofern auffallend, als diese Polyprene im festen Zustand verschiedene physikalische Eigenschaften haben. Guttapercha und Balata sind bei gewöhnlicher Temperatur

---

[1]) Vgl. S. 80.

[2]) H. Staudinger u. R. Nodzu, Helv. Chim. Acta 13, 1350 (1930).

[3]) H. Staudinger u. H. P. Mojen, Kautschuk 12, 121 (1936).

faserig und wenig elastisch, während Kautschuk hochelastisch ist. Deshalb war die Annahme möglich gewesen, daß die Makromoleküle dieser Polyprene ganz verschieden gebaut sind; sie hätten Unterschiede im Verzweigungsgrad aufweisen können, wie dies z. B. bei der Stärke und Cellulose der Fall ist[1]). Eine solche Möglichkeit ist aber nach den vorstehenden Untersuchungen ausgeschlossen, da die K_m-Werte bei der Polyprene annähernd gleich sind. Wahrscheinlich sind Kautschuk und Guttapercha Cis-Transisomere[2]), da nach der Reduktion die Hydrierungsprodukte beider Polyprene keine Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften aufweisen. Diese Auffassung wird heute allgemein angenommen. Offen steht nur noch die Frage, welchem der beiden Kohlenwasserstoffe die Cis- bzw. die Trans-Form zugeschrieben werden muß[3]).

In der letzten Zeit haben verschiedene Forscher den Versuch gemacht, die Elastizität des Kautschuks darauf zurückzuführen, daß derselbe aus stark geknäuelten Molekülen aufgebaut ist, und daß diese dann bei der elastischen Dehnung gestreckt werden[4]). Damit steht in Übereinstimmung, daß Kautschuk beim Dehnen krystallisiert[5]). Auch durch Berechnung konnte diese Auffassung belegt werden[6]). Im Widerspruch zu dieser Annahme steht der Befund, daß die

---

[1]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

[2]) H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. **468**, 1 (1929).

[3]) K. H. Meyer u. H. Mark nehmen an, daß den Makromolekülen des Kautschuks die Cis-Form, den Makromolekülen der Guttapercha die Trans-Form zuzuschreiben ist. Vgl. K. H. Meyer u. H. Mark, „Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe", Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1930, S. 189. Diese Ansicht vertrat auch E. Sauter; vgl. E. Sauter, Z. physik. Chem. Abt. B **36**, 405 (1937). H. Staudinger dagegen hatte die Auffassung, daß die Verhältnisse umgekehrt liegen; vgl. derselbe, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 927 (1930).

[4]) W. Haller, Kolloid-Z. **49**, 74 (1929); **56**, 257 (1931); E. Guth u. H. Mark, Mh. Chem. **65**, 93 (1935); Naturwiss. **25**, 353 (1937); K. H. Meyer u. C. Ferri, Helv. Chim. Acta **18**, 570 (1935); K. H. Meyer, G. V. Susich u. E. Valko, Kolloid-Z. **59**, 208 (1932).

[5]) J. R. Katz, Naturwiss. **13**, 410 (1925); Kolloid-Z. **36**, 300 (1925).

[6]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); **76**, 258 (1936); Z. angew. Chem. **51**, 640 (1938); **49**, 858 (1936).

Moleküle des elastischen Kautschuks in Lösung ungefähr die gleiche Länge besitzen wie die der wenig elastischen Guttapercha und Balata von gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad, da die K_m-Werte beider Polyprene nicht sehr verschieden sind. Ebenso ist die Temperaturabhängigkeit der Viscosität der Lösungen beider Kohlenwasserstoffe die gleiche. Es ist deshalb die Frage zu prüfen, ob die Elastizität nicht in anderer Weise zu erklären ist, z. B. dadurch, daß sie mit einer Veränderung der Lage und der Gestalt der Krystallite, bzw. der Molekülpakete, und nicht mit einer Veränderung der Gestalt der einzelnen Makromoleküle zusammenhängt[1]). Die Elastizität ist auf alle Fälle an ein bestimmtes Temperaturgebiet gebunden. Beim Abkühlen wird Kautschuk bekanntlich unelastisch, während die elastischen Eigenschaften von Guttapercha und Balata beim Erwärmen zunehmen. Auch beim Vulkanisieren verbessern sich die elastischen Eigenschaften der Balata und Guttapercha[2]), wobei sich noch nicht entscheiden läßt, ob dadurch der Schmelzpunkt herabgedrückt wird, oder ob die dadurch hervorgerufenen Verzweigungen oder Vernetzungen der Fadenmoleküle die Elastizität begünstigen[3]).

b) Die Extrapolation des Viscositätsgesetzes

In früheren Arbeiten wurde angenommen[4]), daß das Viscositätsgesetz für linearmakromolekulare Stoffe auch für meso- und eukolloide Polyprane und Polyprene gültig ist, und daß man deshalb aus Viscositätsmessungen das Durchschnittsmolekulargewicht bzw. den Durchschnittspolymerisationsgrad dieser Glieder unter Benutzung der bei hemikolloiden Vertretern ermittelten Konstanten 3.10^{-4} berechnen kann. Dieses Vorgehen schien berechtigt, da sich aus den Messungen von Cas-

---

[1]) Vgl. E. Sauter, Z. physik. Chem. Abt. B **36**, 424 (1937).

[2]) C. R. Park, Ind. Engng. Chem. **17**, 152 (1925).

[3]) Über die Abhängigkeit der Elastizität vom Durchschnittspolymerisationsgrad vgl. S. 87.

[4]) H. Staudinger u. H. F. Bondy, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 734 (1930); derselbe Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 921 (1930); derselbe, Helv. chim. Acta **13**, 1324 (1930); derselbe, u. E. O. Leupold, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 304 (1934); derselbe, Kautschuk **10**, 157, 170, 192 (1934).

pari ungefähr dieselbe Konstante für Rohkautschuk ergab (vgl. Tab. 7 und 9).

Nach den vorstehenden Untersuchungen führt dieses Verfahren nicht zu richtigen Ergebnissen. Vielmehr sind die Durchschnittspolymerisationsgrade der Polyprene und Polyprane aus osmotischen Messungen weit höher als man auf Grund der Viscositätsmessungen bisher angenommen hat, und zwar haben sie den doppelten bis 5-fachen Betrag. In der Tab. 37 sind die aus Viscositätsmessungen berechneten, scheinbaren Durchschnittspolymerisationsgrade mit den wirklichen Durchschnittspolymerisationsgraden verglichen, wie sie aus osmotischen Messungen gewonnen werden (vgl. Tab. 37).

Früher ist mehrfach das Bedenken geäußert worden, daß man die bei Niedermolekularen und Hemikolloiden gefundenen gesetzmäßigen Beziehungen zwischen den Viscositätszahlen und der Kettenlänge nicht zur Berechnung der Kettenlänge der Fadenmoleküle von Meso- und Eukolloiden verwenden darf; denn man war der Ansicht, daß man so zu hohe Werte für die Kettenlänge und das Molekulargewicht erhalten würde. So nahmen Fikentscher und Mark[1]), weiter Eisenschitz[2]) an, daß die spezifische Viscosität von Lösungen sich nicht proportional mit dem Molekulargewicht ändere, sondern mit dem Quadrat des Molekulargewichtes bzw. der Kettenlänge anwachse. Tatsächlich ist nun beim Kautschuk und den synthetischen Polymeren[3]) gerade das Umgekehrte der Fall. Die viscosimetrischen Molekulargewichte sind weit geringer als die osmotischen.

Die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für Fadenmoleküle ist für eine Reihe von einheitlichen Stoffen nachgewiesen worden[4]), dort allerdings nur für Produkte mit relativ geringer Kettengliederzahl. Weiter wurde dasselbe für hemikolloide Polyäthylenoxyde und Polyester bestätigt[4]). Bei letzteren wurde

---

[1]) H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Z. 49, 135 (1929).

[2]) R. Eisenschitz, Z. physik. Chem. Abt. A 163, 133 (1933); W. Kuhn, Kolloid-Z. 68, 2 (1934).

[3]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939); H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. 155, 261 (1940).

[4]) Vgl. Literaturangaben in Tab. 38.

der Nachweis erbracht, daß das Gesetz von niederen Gliedern ($n = 100$) bis zu solchen mit einer Kettengliederzahl von $n = 1600$ gilt. In einem besonders großen Bereich wurde die Gültigkeit dieses Gesetzes für Cellulosederivate, Mannane und Mannannitrate nachgewiesen[1]). Eine Übersicht über die wesentlichen bisherigen Ergebnisse bringt die Tab. 38.

Auf Grund dieser Erfahrungen schien früher die Annahme berechtigt, daß bei allen homöopolaren Stoffen mit Fadenmolekülen in homöopolaren Lösungsmitteln das Viscositätsgesetz gültig ist und daß man somit durch viscosimetrische Messungen die Länge der Fadenmoleküle in Lösung bestimmen könne.

Die Gültigkeit des Gesetzes in den oben beschriebenen Fällen führte weiter zu der Vorstellung, daß die Fadenmoleküle in Lösung langgestreckt sind, also eine ähnliche Form wie im festen Zustand haben, nur mit der Einschränkung, daß die gesetzmäßigen Schwingungen der Fadenmoleküle in Lösung stärker sind als im festen Stoff.

Unter Zugrundelegung dieser Annahme erhält man durch Viscositätsmessungen ein Urteil über die Länge der Fadenmoleküle von Polyprenen und Polypranen in Lösung. Die Länge der Makromoleküle dieser Kohlenwasserstoffe entspricht danach nur $^1/_2$ bis $^1/_5$ der Isoprenreste, die in den betreffenden Makromolekülen wirklich enthalten sind. Beim Cyclokautschuk ist die Länge der Ketten nur ungefähr $^1/_{10}$ der Isoprenreste, die das Molekül enthält.

c) Die Gestalt der Makromoleküle von Polyprenen und Polypranen in Lösung

Nun tritt die weitere Frage auf, wie diese Verkürzung der Makromoleküle der Polyprene und Polyprane zustande kommen kann. Dieselbe wurde schon früher bei den synthetischen Polyvinylderivaten, den Polyvinylchloriden[2]), den Polyvinylacetaten, den Polyacrylestern und den Polymethacrylestern[3]) behandelt. Auch bei diesen Verbindungen haben

[1]) Vgl. Literaturangaben in Tab. 38.

[2]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

[3]) H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1939).

Tabelle

Vergleich der wirklichen und scheinbaren Durchschnittspolymerisationsgrade der Derivate

Produkt	Lösungsmittel	DP osmotisch	η_{sp}/c
Guttapercha I	CCl_4	1900	0,305
Guttapercha II	„	1650	0,265
Guttapercha II	Toluol	1550	0,210
Balata I	„	1300	0,165
Balata II	„	1450	0,188
Mit Alkali nach Pummerer behandelter Kautschuk (ätherlösl.)	„	1600	0,126
Mit Aluminiumoxyd behandelter Kautschuk	„	5100	0,900
Kautschuk (ätherlöslich):			
Leichter lösliche Fraktion . .	„	3600	0,389
Schwerer lösliche Fraktion . .	„	2700	0,460
Mastizierter Kautschuk (techn.):			
Leichter lösliche Fraktion . .	„	1350	0,110
Schwerer lösliche Fraktion . .	„	2300	0,168
Mastizierter Kautschuk:			
Leichter lösliche Fraktion . .	„	1350	0,129
Schwerer lösliche Fraktion . .	„	1100	0,091
Mit $KMnO_4$ oxyd. Kautschuk I .	„	1950	0,138
Mit $KMnO_4$ oxyd. Kautschuk II:			
Leichter lösliche Fraktion . . .	„	1250	0,108
Schwerer lösliche Fraktion . .	„	1850	0,148
Cyclokautschuk (durch $SnCl_4$) .	„	570	0,021
Hydroguttapercha	„	1100	0,130
Hydrobalata	„	850	0,125
Hydrokautschuk:			
Leichter lösliche Fraktion . .	„	800	0,089
Schwerer lösliche Fraktion . .	„	1500	0,127
Hydrokautschuk (technisch) . .	„	950	0,133

37

von Kohlenwasserstoffen des Kautschuks, der Guttapercha, der Balata und derselben

Scheinbarer DP viscosimetrisch $K_m = 4{,}24 \cdot 10^{-4}$ für CCl_4 $K_m = 3{,}8 \cdot 10^{-4}$ für Toluol	DP osmotisch / DP viscosimetr. = Verzweigungsgrad	$K_m \cdot 10^4$	$K_{äqu} \cdot 10^4$
700	2,7	1,6	0,40
600	2,7	1,6	0,40
550	2,8	1,4	0,34
450	2,9	1,3	0,32
500	2,9	1,3	0,33
350	4,6	0,8	0,20
2400	2,1	1,7	0,44
1000	3,6	1,1	0,27
1200	2,2	1,7	0,43
300	4,5	0,8	0,20
450	5,1	0,7	0,18
350	3,9	1,00	0,24
250	4,4	0,80	0,21
350	5,6	0,7	0,18
300	4,2	0,9	0,22
400	4,6	0,8	0,20
55	10,0	0,4	0,09
350	3,1	1,2	0,30
350	2,4	1,5	0,37
250	3,2	0,9	0,22
350	4,3	1,1	0,22
350	2,7	1,4	0,37

Tabelle 38. Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für

Produkt	Literatur
Niedermolekulare Kohlenwasserstoffe	H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 707 (1935).
Niedermolekulare Ester u. Säureanhydride	H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 727 (1935); H. Staudinger u. H. Moser, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 208 (1936).
Polyoxymethylen	H. Staudinger u. W. Kern, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk u. Cellulose. Verlag Springer Berlin, 1932, S. 234.
Polyäthylenoxyddihydrate	R. Fordyce and H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1912 (1939).
Polyoxydecansäure	E. O. Kraemer u. Fr. J. van Natta, J. physic. Chem. **36**, 3186 (1932).
Polyoxyundecansäuremethylester	Unveröffentlichte Versuche von O. Nuss.
Polyester aus Hexandiol u. Sebazinsäure	H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] **155**, 129 (1940).
Mannane u. Mannannitrate	E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **155**, 241 (1940).
Celluloseacetate	Unveröffentlichte Versuche von K. Eder; H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).
Cellulosenitrate	H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935); H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).
Äthylcellulose	H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. **535**, 47 (1938).

Tabelle 39. Ungültigkeit des Viscositätsgesetzes

Produkt	Literatur	Art der Mol.-Gew.-Bestimmung
Polyvinylchloride	H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939).	osmotisch
Polyvinylacetat	H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 261 (1940).	„
Polyacrylsäuremethylester	Ebenda.	„
Polymethacrylsäuremethylester	Ebenda.	„
Polystyrol	H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2331 (1935).	„
Polypren	—	

erschiedene polymerhomologe Verbindungsreihen

Art der Molekulargewichtsbestimmg.	DP von bis	Kettengliederzahl	$K_m \cdot 10^4$	$K_{äqu} \cdot 10^4$
Genaues Molekulargewicht durch Synthese	—	27—35	—	1,06 für CCl_4 0,96 für Benzol
desgl.	—	25—50	—	1,04 für CCl_4 0,90 für Benzol
dgruppenbestimmg., Kryoskopie	10—100	20—200	0,8 für Formamid	0,4 für Formamid
dgruppenbestimmg., ryoskopie u. Synthese	100—186	300—560	0,83 für CCl_4 und Dioxan	0,28 für CCl_4 u. Dioxan
dgruppenbestimmg., ryoskopie u. Ultrazentrifuge	37—148	400—1630	—	1,1 für Tetrachloräthan
dgruppenbestimmg., Kryoskopie	4—27	50—320	—	0,93 für Benzol
desgl.	—	95—350	—	0,93 „ „
osmotisch	165—1340 45—1550	820—6700 230—7700	14,8 für Wasser 8,8 für Aceton	2,9 für Wasser 1,7 für Aceton
Endgruppenbestimmung*), osmotisch	20—780	100—3900	6,3 für m-Kresol 5,3 für $CHCl_3$	1,3 für m-Kresol 1,1 für $CHCl_3$
osmotisch	210—1600	1050–8000	11 für Aceton	2,0 für Aceton
osmotisch	90—270	450–1300	12 in $CHCl_3$ 11 in m-Kresol	2,05 für $CHCl_3$ 1,0 für m-Kresol

ür verschiedene polymerhomologe Reihen

DP von bis	Kettengliederzahl	$K_m \cdot 10^4$	$K_{äqu} \cdot 10^4$	$\frac{0{,}95}{K_{äqu}}$ gefund. = Verzweigungsgrad
000—2500	2000—5000	1,05—0,54 für Tetrahydrofuran	0,52—0,27 für Tetrahydrofuran	1,8—3,5
850—3650	1700—7300	0,52—0,25 für Aceton	0,26—0,12 für Aceton	3,6—7,9
850—3750	1700—7500	0,45—0,31 für Aceton	0,22—0,16 für Aceton	4,3—5,9
250—2600	500—5200	0,56—0,19 für Aceton	0,27—0,10 für Aceton	3,5—9,5
800—6000	1600–12000	0,4—1,25 für Toluol	0,2—0,63 für Toluol	4,7—1,4
300—5100	5200–20000	0,8—1,7 für Toluol	0,2—0,42 für Toluol	4,7—2,3

*) Bei Produkten vom DP 20—60.

die $K_{äqu}$-Werte nur $^1/_2$ bis $^1/_9$ des Betrages der $K_{äqu}$-Konstanten von niedermolekularen Verbindungen mit Fadenmolekülen ($0{,}95.10^{-4}$) (vgl. Tab. 39).

In früheren Arbeiten wurde auseinandergesetzt [1] [2], daß diese Abweichung auf folgenden Ursachen beruhen kann: Vorausgesetzt, daß die Makromoleküle der Polyprene und Polyprane sowie der synthetischen Polyvinylderivate unverzweigte Fadenmoleküle darstellen, so müssen die Fadenmoleküle dieser Stoffe in Lösung eine andere Form haben als die erste Gruppe der Stoffe mit Fadenmolekülen, für die das Viscositätsgesetz gültig ist; und zwar müssen sie im Gegensatz zu den in Tab. 38 erwähnten Stoffen mit langgestreckten Fadenmolekülen in Lösung stark gekrümmt sein. Eine Knäuelung bzw. starke Verkrümmung der Fadenmoleküle in Lösung ist ja, wie schon erwähnt [3], von anderen Forschern mehrfach vorgeschlagen worden.

Gegen diese Annahme, daß 2 Gruppen von Hochpolymeren existieren, deren unverzweigte Fadenmoleküle in Lösung verschiedene Gestalt besitzen, sprechen folgende Beobachtungen: Balata und Guttapercha krystallisieren aus Lösungen gut [4], und diese leichte Krystallisation ist, wie gesagt, mit einer starken Knäuelung oder Verkrümmung der Fadenmoleküle in Lösung schwer vereinbar. Weiter zeigen Balata und Guttapercha und ihre Hydrierungsprodukte ungefähr die gleichen K_m-Werte [5]. Falls die Fadenmoleküle dieser Kohlenwasserstoffe in Lösung geknäuelt und gekrümmt wären und die Abweichung vom Viscositätsgesetz damit zusammenhinge, so müßte bei einem ungesättigten Kohlenwasserstoff eine andere Art der Verbiegung der Fadenmoleküle in Lösung zu erwarten sein als bei einem gesättigten. Ferner ist die Temperaturabhängigkeit, also das Verhältnis der spezifischen Viscosität bei 60° C zu der bei 20° C bei all diesen Produkten ungefähr das gleiche wie

---

[1] H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

[2] H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1939).

[3] Vgl. S. 72.

[4] F. Kirchhoff, Kautschuk 5, 175 (1929).

[5] Vgl. Tabelle 37.

dasjenige von niedermolekularen Stoffen mit Fadenmolekülen[1]) und von Polyestern[2]), bei denen das Viscositätsgesetz gilt.

Wahrscheinlicher erscheint deshalb die Ansicht, daß die Abweichung vom Viscositätsgesetz, die die Polyprane und Polyprene zeigen, darauf zurückzuführen ist, daß ihre Makromoleküle zwar sehr langgestreckt sind, aber Verzweigungen unbekannter Art aufweisen. Dadurch ist das Schwanken der K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte der Polyprene ohne weiteres durch den Unterschied im Verzweigungsgrad zu erklären. Unter der Voraussetzung, daß die Moleküle auch in Lösung langgestreckte Gestalt besitzen, kann man über die Größe dieser Verzweigungen aus dem Verhältnis des osmotisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgrades zu der viscosimetrisch ermittelten Kettenlänge ein Urteil gewinnen. Dieser Verzweigungsgrad ist ebenso gleich dem Verhältnis von $0{,}95.10^{-4}$, also der $K_{äqu}$-Konstante von niedermolekularen Stoffen zu den gefundenen $K_{äqu}$-Werten.

$$\text{Verzweigungsgrad:} \quad \frac{\text{DP osmotisch}}{\text{DP viscosimetrisch}} = \frac{0{,}95.10^{-4}}{K_{äqu}\ \text{gefunden}}.$$

Bei Polyprenen mit stark verzweigten Makromolekülen ist also das Verhältnis der Isoprenreste, die die Makromoleküle aufbauen, zu den kettenbildenden größer als bei solchen mit geringer Verzweigung. Bei Stoffen mit unverzweigten Fadenmolekülen ist dieses gleich 1.

Für die Annahme, daß die Makromoleküle der Polyprene verzweigt sind, spricht die Beobachtung, daß die K_m- bzw. $K_{äqu}$-Werte des Polybutadiens[3]), dessen Makromoleküle nach chemischen Untersuchungen sicher verzweigt sind, ungefähr die gleiche Größe wie die der Naturprodukte haben. Weiter wurden bei den Polyestern, bei denen das Viscositätsgesetz für Faden-

---

[1]) H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 707 (1935); derselbe u. H. Schwalenstöcker, ebenda **68**, 727 (1935); derselbe u. H. Moser, ebenda **60**, 208 (1936).

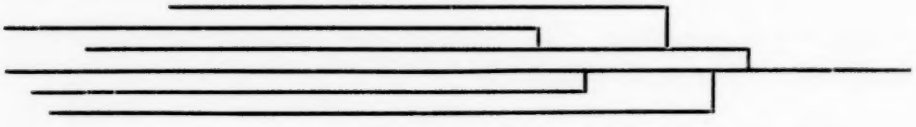
[2]) H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. **155**, 129 (1940); E. O. Kraemer u. J. van Natta, J. physic. Chem. **36**, 3186 (1932); unveröffentlichte Versuche von O. Nuss.

[3]) Vgl. nachstehende Arbeit.

moleküle nicht gültig ist, auf chemischem Wege Verzweigungen nachgewiesen [1]).

Bei Polyprenen und Polypranen ist ein direkter Nachweis von Verzweigungen wegen der Größe der Makromoleküle sehr schwierig. Mit den bisherigen chemischen Beobachtungen über den Bau des Kautschuks ist die Annahme von Verzweigungen vereinbar; denn auch R. Pummerer, G. Ebermayer und K. Gerlach [2]), die den Abbau des Kautschuks durch Einwirkung von Ozon unter besonderen Vorsichtsmaßregeln untersuchten, konnten nur 90% der berechneten Menge an Spaltstücken nachweisen, die auftreten sollten, wenn Kautschuk lange, regelmäßig gebaute und unverzweigte Fadenmoleküle besitzt [3]).

Die leichte Krystallisation der Balata und Guttapercha steht mit der Annahme von Verzweigungen nicht in Widerspruch; denn auch Polyester, bei denen Verzweigungen chemisch nachgewiesen werden konnten, sind noch krystallin [4]). Die Krystallisation von Balata und Guttapercha wird durch die Annahme verständlich, daß die Seitenketten in den verzweigten Makromolekülen sehr langgestreckt sind. Dadurch können sie sich den Hauptketten parallel lagern und verhindern nicht die Krystallisation, entsprechend folgender schematischer Darstellung:



Bei dieser Annahme sind die Makromoleküle der Polyprene und Polyprane eher denen der Stärke [5]) als denen der Cellulose vergleichbar, wenn auch bei der Stärke der Grad der Ver-

---

[1]) H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] **155**, 129 (1940). Unveröffentlichte Versuche von O. Nuss.

[2]) R. Pummerer, G. Ebermayer u. K. Gerlach, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 816 (1931).

[3]) Eventuell gibt eine genauere Untersuchung der bei der Ozonisation entstehenden Nebenprodukte weiteren Einblick in die Art der Verzweigungen.

[4]) Unveröffentlichte Versuche von E. Plötze.

[5]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527 195 (1937).

zweigung weit stärker ist als bei diesen Kohlenwasserstoffen. Eine solche Gestalt der Polyprenmoleküle ist schon deshalb nicht ausgeschlossen, weil ja Kautschuk, Guttapercha und Balata in der Natur nicht Gerüst-Stoffe sind wie die Cellulose. Es steht nun die Möglichkeit offen, daß die Unterschiede des Kautschuks von der Guttapercha und Balata auch auf Verschiedenheiten in der Art der Verzweigung ihrer Makromoleküle beruhen, und nicht nur auf cis-trans-Isomerie zurückzuführen sind.

d) Polymerhomologe Reihen von Polyprenen und Polypranen

Die in Tab. 39 angeführten Produkte, für die man aus Viscositätsmessungen mit der bei niedermolekularen Verbindungen gefundenen K_m-Konstanten das Durchschnittsmolekulargewicht nicht berechnen kann und bei denen die $K_{äqu}$-Werte in einem relativ großen Bereich schwanken, zeigen unter sich große Unterschiede. Bei einer Reihe von Polyvinylchloriden[1]), den Polyvinylacetaten, den Polyacrylestern und Polymethacrylestern[2]) nehmen die $K_{äqu}$-Werte mit steigendem Durchschnittspolymerisationsgrad in regelmäßiger Weise ab. Es ist also möglich, daß die Makromoleküle dieser Produkte unverzweigt sind, und daß hier ein anderer Zusammenhang zwischen Viscosität und Kettenlänge besteht als bei den Produkten der Tab. 38. Allerdings ist auch hier die Annahme möglich, daß mit zunehmender Kettenlänge die Zahl der Verzweigungen im langgestreckten Makromolekül zunimmt. Ist die erste Annahme zutreffend, so wären hoch- und niedermolekulare Vertreter der genannten Polyvinylderivate polymerhomologe Verbindungen, die sich nur durch die Länge der Ketten unterscheiden. Dies trifft nicht mehr zu, wenn die zweite Annahme richtig ist, daß die Makromoleküle der höhermolekularen Produkte eine stärkere Verzweigung aufweisen als die der niedermolekularen Vertreter. Letzteres ist bei den bei

[1]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

[2]) H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1940).

verschiedener Temperatur hergestellten Polystyrolen der Fall[1]). Die hier erhaltenen Resultate finden nur durch die Annahme eine Deutung, daß die unter verschiedenen Bedingungen gewonnenen Produkte nicht im wahren Sinne polymerhomologe Vertreter sind, da die Makromoleküle der bei höherer Temperatur gewonnenen Produkte, kleinere K_m-Werte haben, also stärker verzweigt sind als die bei tiefer Temperatur hergestellten.

Man könnte in die Frage nach dem Bau der Moleküle des Kautschuks, der Guttapercha und Balata dadurch weiter einzudringen versuchen, daß man verschiedene Vertreter der polymerhomologen Reihe der Polyprene und Polyprane herstellt, bei diesen osmotische und viscosimetrische Untersuchungen durchführt und erforscht, ob die $K_{äqu}$-Werte in regelmäßiger Weise mit Abnahme des Durchschnittspolymerisationsgrades zunehmen. Von einer derartigen Untersuchung wurde vorläufig abgesehen, weil es voraussichtlich außerordentlich schwierig ist, Vertreter der polymerhomologen Reihe der Polyprene und Polyprane mit verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht herzustellen. Es wurde zwar in früheren Arbeiten wiederholt die Ansicht ausgesprochen, daß die durch Abbau von Kautschuk und Guttapercha unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Polyprene niedermolekulare Vertreter der betreffenden polymerhomologen Reihe seien[2]). Es ist aber, wie schon angeführt[3]), nicht ganz sicher, ob diese Auffassung zutreffend ist; denn durch einen thermischen Abbau von Kautschuk und Guttapercha wird voraussichtlich nicht nur eine Spaltung der Fadenmoleküle in kürzere Bruchstücke erfolgen, sondern es werden durch Cyclisierungen oder andere Nebenreaktionen auch noch Veränderungen in den Makromolekülen eintreten, ganz abgesehen davon, daß Spuren von Luftsauerstoff noch Oxydationen hervorrufen können. Darum wird es sehr schwer sein, eine polymerhomologe Reihe von Polyprenen herzustellen, also von Produkten, deren Makro-

[1]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

[2]) Vgl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. 468, 1 (1929).

[3]) Vgl. S. 24, Anmerkung 2.

moleküle genau dasselbe Bauprinzip haben und nur Unterschiede in der Kettenlänge aufweisen. Das gleiche gilt auch für die Polyprane von verschiedenem Durchschnittspolymerisationsgrad, die man durch Reduktion der verschiedenen Polyprene herstellt. Auch die früher beschriebenen Vertreter dürfen danach nicht im strengen Sinne polymerhomolog sein.

Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß es bisher nur in wenigen Fällen mit Sicherheit feststeht, daß makromolekulare Verbindungen verschiedenen Durchschnittspolymerisationsgrades, die aus gleichen Grundbausteinen aufgebaut sind, wirklich polymerhomolog sind. Von Naturprodukten sind die durch Abbau von nativen Cellulosen[1]) mit verd. Säuren gewonnenen Produkte verschiedenen Durchschnittspolymerisationsgrades Vertreter einer polymerhomologen Reihe; denn aus den ursprünglichen Makromolekülen der Cellulose entstehen die niederpolymeren Vertreter der Reihe dadurch, daß mehr oder weniger glucosidische Bindungen gespalten werden, ohne daß so Veränderungen in den Makromolekülen erfolgen[2]). Bei den synthetischen Produkten existieren von den Polyoxymethylenen, den Polyäthylenoxyden und den Polyestern polymerhomologe Reihen[2]) also von Produkten verschiedenen Durchschnittspolymersationsgrades bzw. Durchschnittskondensationsgrades aber gleichen Baues der Makromoleküle. Nicht alle Polymerisations- bzw. Polykondensationsprodukte sind polymerhomolog, z. B. unterscheiden sich die δ-Polyoxymethylene in geringer Weise von den α-, β- und γ-Polyoxymethylenen im Aufbau der Fadenmoleküle[3]). Ebenso entstehen bei der Kondensation von Diolen mit Dicarbonsäuren oder bei der von Oxysäuren neben Kondensationsprodukten mit einfachen Fadenmolokülen auch Vertreter mit verzweigten Molekülen[4]), die

[1]) Gleiches gilt natürlich auch für die entsprechenden Cellulosederivate, vgl. H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 3132 (1930). Auch bei den Mannanen liegen gleiche Verhältnisse vor, vgl. E. Husemann, J. prakt. Chem. 155, 241 (1940).

[2]) Vgl. Literaturangaben in Tab. 38.

[3]) H. Staudinger u. R. Signer, Liebigs Ann. Chem. 474, 232 (1929).

[4]) Vgl. Anmerkung 2, S. 81.

dann nicht mehr polymerhomolog sind. Bei vielen Vinylverbindungen ist es noch eine offene Frage, ob bei der Polymerisation unter verschiedenen Bedingungen stets polymerhomologe Vertreter, also Stoffe mit Makromolekülen gleichen Baues aber verschiedener Kettenlänge entstehen. Dies muß noch durch weitere Untersuchungen entschieden werden. Nach dem heute vorliegenden Versuchsmaterial ist in all den Fällen, in denen der Nachweis erbracht werden konnte, daß die Fadenmoleküle streng polymerhomolog sind, das Viscositätsgesetz gültig.

e) Über die Verzweigungen in den Makromolekülen des Kautschuks

Wenn auch die Frage nach der Gestalt der Makromoleküle der nativen Polyprene und Polyprane noch nicht sicher entschieden ist, so ist in der vorstehenden Arbeit der Nachweis erbracht, daß die Makromoleküle der verschiedenen Kautschuksorten nicht gleichen Bau besitzen, sondern daß sie sich im Grad der Verzweigungen unterscheiden. Die langgestreckten Moleküle des Kautschuks ob verzweigt oder unverzweigt, werden durch Sauerstoffbrücken unter sich verknüpft, so daß dadurch eine weitere Verzweigung der Makromoleküle zustande kommt. Gleiches ist auch der Fall, wenn durch eine Reaktion, die einer Cyclisierungsreaktion in einem Polyprenmolekül entspricht[1]), zwei oder mehrere Makromoleküle der Polyprene miteinander in Verbindung treten. Solche Prozesse können bei Einwirkung von Licht und Oxydationsmitteln und evtl. auch bei höherer Temperatur erfolgen. Das Entstehen derartiger Verzweigungen wird durch Cyclisierungsmittel wie Zinntetrachlorid[2]) begünstigt. Deshalb sind die durch Oxydationsmittel abgebauten Kautschuke ebenso wie die mastizierten Kautschuke nicht, wie früher angenommen, niedermolekulare Vertreter der polymerhomologen Reihe der Kautschuke; diese aus Kautschuken gewonnenen Reaktionsprodukte unterscheiden sich vielmehr von dem nativen Kautschuk nicht nur durch die Länge ihrer Ketten, sondern auch durch den Grad der Verzweigungen ihrer Makromoleküle.

---

[1]) Vgl. den Übergang von Geraniolen zu Cyclogeraniolen, H. Staudinger u. W. Widmer, Helv. chim. Acta 9, 529 (1926).

[2]) Vgl. S. 56.

Aus diesem Grunde kann man bei diesen durch Sauerstoffeinwirkung abgebauten und mastizierten Kautschuken aus der Veränderung der Viscositätszahlen nicht ohne weiteres Schlüsse auf die Größe des Abbaus ziehen, da die K_m-Werte der so erhaltenen Kautschuke andere sind als die des nativen Kautschuks. Deshalb kann ein mastizierter Kautschuk trotz einer relativ geringen Viscositätszahl noch relativ hochmolekular sein.

Möglicherweise besteht die technische Bedeutung der Mastikation darin, daß die Fadenmoleküle des Kautschuks durch Sauerstoffbrücken mehr oder weniger verkettet werden, und daß so stark verzweigte Makromoleküle entstehen. Diese haben trotz hohem Polymerisationsgrad eine relativ geringe Kettenlänge, deshalb ist die Plastizität dieser Produkte im Vergleich zu den unmastizierten Kautschuken weit größer; aber trotz der geringen Kettenlänge hat ein mastizierter Kautschuk wertvolle technische Eigenschaften, da er noch sehr hochpolymer ist.

Eine weitere Erforschung der Größe und Gestalt der Makromoleküle des Kautschuks und ihrer Veränderung beim Mastizieren ist für die Technik von Bedeutung; denn die wertvollen physikalischen Eigenschaften dieser Produkte, vor allem ihre Elastizität, steht auf eine noch unbekannte Art mit der Größe und der Gestalt der Makromoleküle in Zusammenhang[1]). Diese Faktoren müssen wohl erst genauer erforscht werden, um Aussagen über die Ursachen der Elastizität machen zu können.

Bis jetzt ist nur die eine Feststellung sicher, daß die Elastizität des Kautschuks eine makromolekulare Eigenschaft ist; denn die stark abgebauten hemikolloiden Polyprene und Polyprane besitzen keine elastischen Eigenschaften mehr. Wie weit die Doppelbindungen des Kautschuks für die elastischen Eigenschaften von Bedeutung sind, wird ein genauer Vergleich der Eigenschaften von Kautschuken und polymeranalogen

[1]) K. H. Meyer u. E. C. Ferri, Helv. chim. Acta **18**, 570 (1935); U. Ebbecke u. H. Remberg, Pflügers Arch. **240**, 137 (1938); derselbe, ebenda **240**, 155 (1938); E. Wöhlisch, Kolloid-Z. **89**, 239 (1939).

Hydrokautschuken[1]) zeigen. Es besteht die Hoffnung, durch Erforschung der elastischen Eigenschaften von polymerhomologen Polyprenen und Polypranen gleichen Verzweigungsgrades und durch die Untersuchung von Produkten verschiedenen Verzweigungsgrades aber gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades tiefer in das Problem der Elastizität auf chemischem Wege einzudringen.

Die Durchführung dieser Untersuchungen wurde durch die Mittel der Förderungsgemeinschaft der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie gefördert. Dafür sei Herrn Präsidenten Tscheulin, Teningen, der wärmste Dank ausgesprochen. Besten Dank gebührt auch der Forschungsgemeinschaft Deutscher Wissenschaft für ihre Unterstützung.

[1]) Die Polyprane vom Polymerisationsgrad etwa 1000 sind stark plastisch aber noch relativ wenig elastisch. Erst die Hydrokautschuke vom Polymerisationsgrad über 1500 zeigen elastische Eigenschaften. Vgl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 304 (1934).

Über komplexartige organische Uranylverbindungen

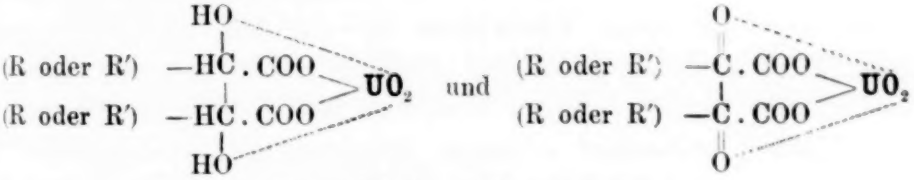
Von **Arno Müller**

(Eingegangen am 10. September 1940)

In einer vor etwa 20 Jahren zurückliegenden Arbeit[1]) wurde gezeigt, daß das Uranyl-Radikal UO_2 in bestimmten Salzen als Chromophor auftreten kann. — Hierzu gehören hauptsächlich die Uranylverbindungen mit aliphatischen und aromatischen Oxy- und Ketonsäuren, deren OH- bzw. CO-Gruppe sich in α- oder o-Stellung zum Carboxyl befindet.

Von einer streng komplexen Formulierung der zahlreichen von mir dargestellten Uranylsalze im Sinne A. Werners wurde damals abgesehen, weil deren Ionen-Reaktionen noch vorwiegend dem Typus normaler Salze entsprechen.

Derartige, besser als „komplexartig" zu bezeichnenden Uranylverbindungen wurden seinerzeit durch folgende Formel-Schemata veranschaulicht.



R = aliphat. R' = aromat.

Später wurden durch andere Forscher[2]) solche Uranylverbindungen zum Teil als typisch komplexe Säuren aufgefaßt.

---

[1]) A. Müller, Z. anorg. allgem. Chem. **109**, 235—274 (1920).

[2]) Vgl. insbesondere die Arbeiten von L. Fernandes, R. Weinland, A. Rosenheim u. a., zitiert in Gmelins Handb. d. anorg. Chem., 8. Aufl. Syst.-Nr. **55** (1936), Uran u. Isotope, S. 171—178.

Die intensivsten Farbsalze beobachtete man in der aromatischen Reihe, wovon das Uranylsalicylat[1]) das am längsten bekannte und untersuchte komplexartige Uranylsalz darstellt.

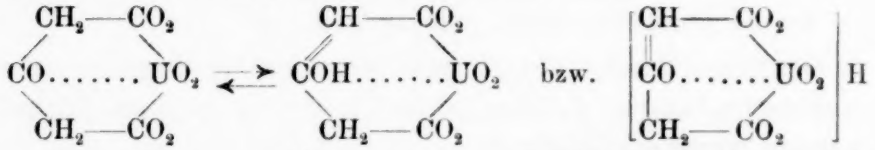
In der aliphatischen Reihe sind es bisher vor allem die α-Ketonsäuren, deren UO_2-Verbindungen nicht nur intensiv gelb, sondern auch rotbraun sind.

Vorliegende Arbeit befaßt sich mit drei neuen derartigen Salzen, nämlich mit den Uranylsalzen der Acetondicarbonsäure, der l-Ascorbinsäure (Vitamin C) und mit der Enolverbindung des Benzoylacetons, deren Darstellung im Versuchsteil ausführlich beschrieben ist.

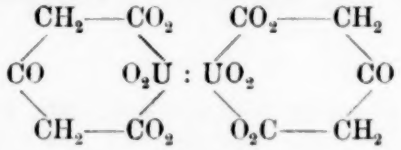
Das Uranylsalz der Acetondicarbonsäure, dessen Analyse genau einem normalen Salz der Formel $CO(CH_2.CO_2)_2UO_2$ entspricht, hat etwa die Farbe wie ein Alkalibichromat, die durch Lösungsmittel eine merkbare Veränderung erleidet.

Die gegen Lackmus sauer reagierende wäßrige Lösung erfährt auf Zusatz von Pyridin eine beträchtliche citronengelbe Vertiefung. — Kleine Mengen Alkali lassen sich ohne Trübung zufügen; erst bei erhöhter Menge erfolgt Zersetzung.

Es ist anzunehmen, daß das feste Salz bzw. dessen Lösung in Wasser folgende Konstitution besitzt:



Des weiteren auffällig ist der Einfluß der Alterung des Präparates auf seine Löslichkeit in Alkohol. Frisch dargestellt ist das Salz in diesem Medium leicht und mit intensiver Farbe löslich. Ältere Produkte sind heller und werden von Alkohol bedeutend schwerer aufgenommen. — Möglicherweise ist dies auf die Keto- bzw. Enolform dieses Salzes zurückzuführen; auch an eine Kernpolymerisation kann gedacht werden, wobei es zur Bildung einer Verbindung von der Formel



kommen könnte.

[1]) Vgl. z. B. C. Dittrich, Z. physik. Chem. **29**, 463, 483 (1899).

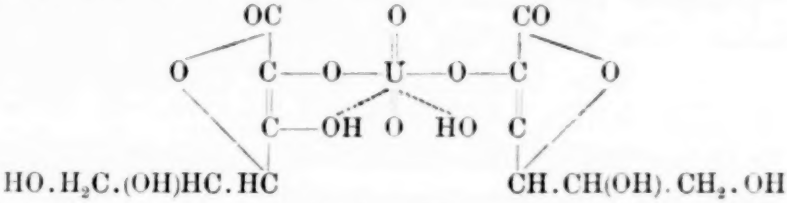
Wichtig ist die Lichtempfindlichkeit des acetondicarbonsauren Uranyls in besonders wäßriger Lösung, eine Eigenschaft, die einer photochemischen Untersuchung wert wäre.

Die l-Ascorbinsäure (Vitamin C), die gemäß ihrer Konstitution ebenfalls ein stark farbiges Uranylsalz erwarten ließ, ergab in der Tat eine intensiv rotbraune Uranylverbindung, die sich direkt zum Nachweis dieses Vitamins eignete[1]).

In wäßriger Lösung reagiert das Salz gegen Lackmus deutlich sauer. Auf Zusatz von Pyridin wird die rotbraune Farbe der Lösung noch vertieft. Die Alkalibeständigkeit ist erheblich größer als die des acetondicarbonsauren Uranyls, so daß es einen viel komplexeren Eindruck macht. — Seine Lichtempfindlichkeit ist wesentlich geringer.

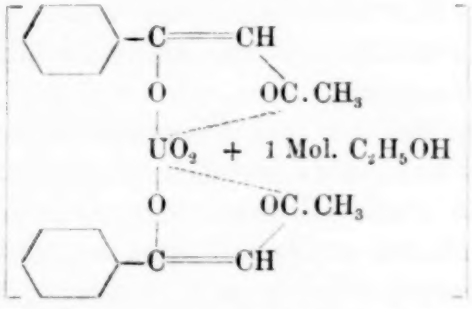
Der Abfall der Löslichkeit in Alkohol bei älteren Präparaten ist hier noch ausgeprägter als bei dem zuerst beschriebenen Salz.

Der Gehalt an Uran für ein Salz der Konstitution



liegt um etwa 4% zu hoch. Es scheint sich bei der Darstellung sekundär ein anderes Uranylsalz, das im Molekül der l-Ascorbinsäure 1 Atom Uran enthält, zu bilden.

Die in leuchtend rotgelben Krystallen erhältliche Uranylverbindung des enolisierten Benzoylacetons ist ebenfalls ziemlich komplex. Seine Konstitution wird zweifellos die folgende sein:



[1]) Empfindlichkeitsgrenze etwa 0,0001 n-Lösung = 0,00008 g l-Ascorbinsäure in 1 ccm Wasser.

Es reagiert in wäßriger Lösung gegen Lackmus neutral und ist ebenfalls viel lichtbeständiger als acetondicarbonsaures Uranyl.

Versuchsteil

Acetondicarbonsaures Uranyl

16 g $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ wurden fein zerrieben und mit 7 g Acetondicarbonsäure technisch (Schuchardt) vermischt. Es trat Verflüssigung ein. Nach Zusatz von 10 ccm destilliertem Wasser und kurzem Stehenlassen zeigte das Gemisch noch saure Reaktion. Zur Neutralisierung bis zur schwachen Alkalinität waren noch weitere 0,5 g Barythydrat nötig. Das Ganze nahm eine gelbliche Färbung an.

Zu dem so bereiteten Bariumsalz der Acetondicarbonsäure wurden 21 g zerriebenes Uranylsulfat hinzugegeben. Das intensiv gelborange Reaktionsprodukt entband etwas CO_2. Nach mehrtägigem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure wurde der orangegelbe Rückstand mit 50 ccm Alkohol (96 %-ig) aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert und das Filtrat über Schwefelsäure unter Lichtschutz während mehrerer Tage vom Lösungsmittel befreit.

Es hinterblieb ein bichromatfarbenes, mikrokrystallinisches Uranylsalz von folgenden Eigenschaften:

Der Geschmack war sauer und adstringierend. In Wasser löste es sich klar mit gelbroter Farbe. Diese Lösung trübte sich auch nicht bei kurzem Aufkochen. Verdünnte Schwefelsäure führte sofortige Aufhellung herbei, aber keine Trübung (Abwesenheit von Bariumsalzen). In der Kälte reagierte die wäßrige Lösung mit Salicylsäure bereits unter Bildung von Uranylsalicylat. Die wäßrige Lösung zeigte gegen Lackmus saure Reaktion. Auf Zusatz von etwas Pyridin erfolgte Umschlag nach Citronengelb.

Natronlauge gab nur bei Überschuß Zersetzung. — In Pyridin war das Uranylsalz ziemlich schwer mit gelber Farbe löslich. Alkohol löste das frisch dargestellte Präparat sehr leicht; ältere Produkte wurden dagegen merklich schwerer von diesem Lösungsmittel aufgenommen, wobei Aufhellung eintrat.

In reinem Isoamylalkohol (Kahlbaum) löste sich das Salz nur langsam mit gelber Farbe. Beim Aufkochen trat

Trübung ein. In Äther, Benzol und Chloroform war die Uranylverbindung unlöslich. In Methylsalicylat gelöst, trat beim Erwärmen rote Färbung ein.

Unter filtriertem Quecksilber-Quarzlicht fluorescierte die wäßrige Lösung grünlich-gelb, die alkoholische Lösung dagegen gar nicht.

Wurde das Uranylsalz im Reagensrohr erhitzt, so trat keine einheitliche Spaltung ein. Es wurden neben tiefer siedenden und allylartig riechenden Produkten auch höher siedende Körper beobachtet. Der Rückstand bestand aus schwarzem U_3O_8.

Photochemisches Verhalten: Lösungen des Uranylsalzes in Wasser (1), in Isoamylalkohol (2) und in Wasser + Salicylsäure (3) wurden dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Am empfindlichsten erwies sich die Lösung 1. In dieser zersetzte sich das Uranylsalz unter folgenden Veränderungen: Nach 5 Min.: Vertiefung der gelben Lösung — nach 10—15 Min.: gelbliche Trübung — nach 30 Min.: Bildung eines grauvioletten Niederschlags von $U_3O_8 + x\,H_2O$.

Auch die Lösung 2 war empfindlich; es kam aber nur zur Bildung eines gelben voluminösen Niederschlags (wahrscheinlich $UO_3 + x\,H_2O$).

Am beständigsten erwies sich dagegen Lösung 3. Nur einzelne Flocken waren bemerkbar.

0,4109 g Uranylsalz gaben 0,2782 g U_3O_8.

$(C_5H_4O_5)UO_2$ Ber. U 57,1 Gef. U 57,42

Uranylsalz der l-Ascorbinsäure (Vitamin C)

0,35 g l-Ascorbinsäure (Hoffmann-La Roche, Basel) wurden mit 0,32 g Barythydrat und 1 ccm destilliertem Wasser zu einem Brei zerrieben. Die gelbe Paste zeigte nach 5 Minuten schwach alkalische Reaktion. Auf Zusatz einer Lösung von 0,43 g $(UO_2)SO_4 + 3\,H_2O$ in 2 ccm destilliertem Wasser trat eine intensiv braune Farbreaktion ein. Die mäßig flüssige Paste wurde während mehrerer Tage über Schwefelsäure im Exsiccator vom Wasser befreit, der Rückstand gepulvert, mit 10 ccm Alkohol versetzt und 2 Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde die intensiv rotbraune Lösung vom

Unlöslichen getrennt; das Lösungsmittel ließ sich durch Abdunsten über Schwefelsäure zwanglos entfernen. Es hinterblieb ein mikrokrystallinisches, chromsäure-farbiges Produkt, das folgende Eigenschaften besaß:

In Wasser leicht löslich mit rotbrauner Farbe. Diese Lösung reagierte gegen Lackmus deutlich sauer. Auf Zusatz von etwas Pyridin trat Verstärkung der Färbung ein. Verd. Natronlauge erzeugte nur bei Überschuß und Erwärmen Fällung und Zersetzung.

In Alkohol war ein älteres Präparat noch schwerer löslich als das gealterte acetondicarbonsaure Uranyl. In Isoamylalkohol wenig löslich. Unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Unter filtriertem Quecksilber-Quarzlicht zeigte weder die wäßrige noch die alkoholische Lösung Fluorescenz.

Die Lichtempfindlichkeit in der wäßrigen Lösung war geringer als die des vorher beschriebenen Salzes, jedoch immerhin noch so groß, daß es unter der Einwirkung des Sonnenlichts zur Abscheidung eines Niederschlags kam.

0,0868 g Uranylsalz gaben 0,0432 g U_3O_8.

$(C_6H_7O_6)_2UO_2$ Ber. U 38,41 Gef. U 42,17

Uranyl-Enolverbindung des Benzoylacetons

3,2 g feingepulvertes $Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$ und 3,2 g Benzoylaceton wurden in 25 ccm destilliertem Wasser 15 Minuten erwärmt. Auf Zusatz einer Lösung von 4,2 g Uranylsulfat in 10 ccm destilliertem Wasser trat sofort orangegelbe Farbe des Gemisches auf.

Das Ganze wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Abdampfrückstand mit 50 ccm Alkohol (96 %-ig) heiß ausgezogen. Beim langsamen Abdunsten der rotorangen Lösung schied sich das Uranylsalz in wohlausgebildeten, leuchtend rotgelben Krystallen aus. Diese wurden vom Lösungsmittel abgetrennt, mit kaltem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform mit rotgelber Farbe, unlöslich dagegen in destilliertem Wasser. Die alkoholische Lösung, mit Pyridin gekocht, erlitt keine wesentliche sichtbare Veränderung.

Unter filtriertem Quecksilber-Quarzlicht zeigten sowohl die Krystalle wie auch die alkoholische Lösung keine Fluorescenz. Nach 1-stündiger Bestrahlung der alkoholischen Lösung mit Sonnenlicht wurde kein Niederschlag erhalten.

Jedoch wurde diese durch Natronlauge oder Natriumbicarbonat unter sofortiger Aufhellung und Trübung zersetzt.

Die Uranyl-Enolverbindung krystallisiert mit 1 Mol. Äthylalkohol.

0,4572 g Uranylsalz gaben 0,2008 g U_3O_8.

$(C_6H_5CHO = CH.CO.CH_3)_2UO_2$ + 1 Mol. C_2H_5OH

Ber. U 37,25 Gef. U 37,31

Genf, 8^{v} Avenue Blanc, am 28. 9. 1940.

Berichtigung

zur Arbeit: **Darstellung des 4-Nitronaphthylamin-1** [1])

Von H. Goldhahn-Freiberg/Sa.

In die Mitteilung über die „Darstellung von 4-Nitronaphthylamin-1" haben sich 2 sinnentstellende Fehler eingeschlichen. Es muß heißen auf

Zeile 7—8: ...„von Hydroxylamin und methylalkoholischem Kali auf **2**-Nitronaphthalin" statt, wie angegeben, 1-Nitronaphthalin; und auf

Zeile 17: ...„auch auf das **1**-Nitronaphthalin zu übertragen" statt, wie angegeben, 2-Nitronaphthalin, wie ja auch weiterhin nur von **1**-Nitronaphthalin die Rede ist.

---

[1]) J. prakt. Chem. [2] **156**, 315 (1940).

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany